

Dünne Filme, Detektoren
sowie Co-Dotierungen und Mischbarkeiten
auf Basis von lumineszierenden
Erdalkali-/Selten-Erd-Imidazolat-
Gerüstverbindungen

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Larissa Valerie Meyer

aus

Calw

Würzburg 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Kolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Erklärung

Ich erkläre hiermit eidesstattlich, dass ich diese Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form in einem anderen Prüfungsvorhaben vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

Larissa Valerie Meyer

*Ich bin nicht bis hierhergekommen,
weil ich davon träumte oder darüber nachdachte,
sondern weil ich einfach meinen Weg gegangen bin.
(Estée Lauder)*

Meinen Eltern und meiner Großmutter Alwine

Abstract

This thesis deals with the formation of thin films and luminescence based detectors as well as co-dopings and larger miscibilities in luminescent alkaline earth / rare earth imidazolate coordination polymers and MOFs (*metal organic frameworks*).

The formation of luminescent thin films of the coordination polymers ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) and the MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ and ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ on nanostructured alumina substrates (AAO-substrates) was enabled by a new *in-situ* coating method based on a solvent free melt synthesis. Various layer thicknesses as well as different degrees of coverage were achieved. For the *in-situ* deposition of ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ two different coating strategies for the AAO substrates were established. In addition to the melt approach an electrified induced coating method was carried out. Extraordinary baryte rose analogue crystals were observed on the AAO surface for the electrified induced coating method. The deposition of the MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ and ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ also took place *via* CVD processes (*chemical vapor deposition*). Thin luminescent films of the framework ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ on (0001)-sapphire substrates were created by a new femto-PLD-process (*femto-pulsed-laser-deposition*). The films displayed a switchable transparency depending on the wavelength of the incoming light.

${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$, ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ and ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ were examined as potential sensors or detectors regarding eight solvents and four gases. The exposure of the networks to water lead to a complete loss of luminescence intensity. MeOH-exposure is followed by a bathochromic shift of the chromaticity of ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ from turquoise to orange. Acetone, pyridine, toluene, hexane, acetonitrile and dichloromethane increase the luminescence intensity of ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ and ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$. The luminescence intensity of ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ is increased by acetonitrile as well as dichloromethane, but decreased under the influence of the other investigated solvents.

The interaction of O_2 and CO_2 lead to a decrease of luminescence intensity by a turn-off-effect with the compounds ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ and ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$, whereas no influence on the luminescence intensity of ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ was observed during exposure to N_2 , Ar , O_2 and CO_2 .

New coordination polymers ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) and ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ were synthesized as missing parts in the field of rare earth imidazolates. Both networks and the known alkaline earth imidazolates ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ and ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ as well as the rare

earth imidazolates ${}^3_{\infty}[\text{Y}(\text{Im})_3]$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm), ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}] \cdot 0.5 \text{ImH}$ and ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ were used as host lattice for the intrinsic luminescence of the Ln-ions Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Yb^{3+} . In addition to co-doping, larger miscibilities and possible phase boundaries were investigated. The correlation between structure and luminescence as well as the possibility of color tuning based on additive color mixing of the emission colors were explored with the obtained bulk materials.

Furthermore, the solvent free approach was expanded to alkaline earth and lanthanide metals and the bicyclic ligand 1*H*-benzimidazole. The monomeric complexes $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ (M = Ca, Sr, Eu) and the two dimensional coordination polymers ${}^2_{\infty}[\text{AE}(\text{BIm})_2]$ (AE = Mg, Ba) and ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_2]$ were synthesized and fully characterized. In the case of the Ba containing network two polymorphic forms of the network were obtained.

Kurzbeschreibung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Herstellung dünner Filme und lumineszenzbasierter Detektoren sowie die Untersuchung von Co-Dotierungen bis hin zu größeren Bereichen von Mischbarkeiten auf Basis von lumineszierenden Erdalkali-/Selten-Erd-Imidazol-Gerüstverbindungen und MOFs (*metal organic frameworks*).

Die Herstellung lumineszierender, dünner Filme der Koordinationspolymere ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0-1$) und der MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ auf nanoporösen, vorstrukturierten Aluminiumoxid-Trägern (AAO-Träger) gelang durch eine neue *in-situ*-Beschichtungsmethode auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese. Es wurden Filme mit unterschiedlichen Schichtdicken sowie Bedeckungsgraden erhalten. Die *in-situ*-Beschichtung von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ auf AAO-Trägern erfolgte neben der Schmelzsynthese durch tieftemperatur- und elektridinduzierte Vororganisation der Metalle mit nachfolgender Schmelzsynthese. Außergewöhnliche, Barytosen-analoge Kristallite konnten dabei auf den AAO-Trägern beobachtet werden. Für die Abscheidung der beiden MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ konnten zudem CVD-Prozesse (*chemical vapor deposition*) nachgewiesen werden. Mittels eines neuen Femto-PLD-Verfahrens (*femto-pulsed-laser-deposition*) konnten zudem lumineszierende, dünne Filme aus ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ auf (0001)-Saphirsubstraten erhalten werden, die eine optische Schaltbarkeit in Abhängigkeit vom eingestrahlteten Licht aufweisen. ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$, ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, als potentielle Sensoren bzw. Detektoren für acht Lösungsmittel und für vier Gase zu fungieren. Unter dem Einfluss von Wasser wird die Lumineszenz aller drei Netzwerke sofort und vollständig gequencht. Der MeOH-Einfluss auf ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ führt zu einem bathochromen *Shift* der Chromatizität von türkis zu orange. Die Lösungsmittel Aceton, Pyridin, Toluol, Hexan, Acetonitril und Dichlormethan führen zu *turn-on*-Effekten unterschiedlicher Stärke auf die Lumineszenzintensität von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$. Die Lumineszenz von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ erfährt nur durch Acetonitril und Dichlormethan einen *turn-on*-Effekt, die übrigen Solventien führen zu einem *turn-off*-Effekt.

Die Gasexpositionen führten im Fall der Polymere ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ zu einem *turn-off*-Effekt durch O_2 und CO_2 auf die Lumineszenz, wohingegen die Lumineszenz von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ durch die untersuchten Gase N_2 , Ar , O_2 und CO_2 nicht beeinflusst werden konnte.

In dieser Arbeit konnten mit den beiden neuen Koordinationspolymeren ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) und ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ fehlende Glieder in der Reihe der Selten-Erd-Imidazolate synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Beide Gerüste sowie die bereits bekannten Erdalkali-Imidazolate ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ und die Selten-Erd-Imidazolate ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$, ${}^3[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}] \cdot 0.5 \text{ImH}$ und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ konnten als Wirtsgitter für die intrinsisch lumineszierenden Ln-Ionen Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} und Yb^{3+} erfolgreich verwendet werden. Über Co-Dotierungen hinaus wurden auch größere Bereiche der Mischbarkeiten sowie das Auftreten von eventuellen Phasengrenzen untersucht. Die erhaltenen Bulkmaterialien wurden auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie auf eine Farbtuning der Lumineszenz durch additive Farbmischung der zugrundeliegenden Emissionsfarben untersucht.

Die Synthesestrategie der solvensfreien Schmelzsynthese konnte erfolgreich auf die Erdalkali- und Lanthanidmetalle und den bicyclischen Liganden 1*H*-Benzimidazol übertragen werden. Es wurden neben den monomeren Komplexen $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$) die zweidimensionalen Koordinationspolymere ${}^2[\text{EA}(\text{BIm})_2]$ ($\text{EA} = \text{Mg}, \text{Ba}$) synthetisiert und vollständig charakterisiert. Das Ba-Netzwerk tritt zudem in zwei Polymorphen auf. Im Fall der Umsetzung der Lanthanidmetalle konnte ${}^2[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_2]$ erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Allgemeiner Teil	13
2.1	Arbeitsmethoden	13
2.2	Darstellungskonzepte zur Herstellung von dünnen Filmen, Detektoren und Co-Dotierungen auf Basis von Erdalkali-/Selten-Erd-Imidazol-Gerüstverbindungen ..	14
2.3	Analytische Methoden	17
2.3.1	Einkristallstrukturanalyse.....	17
2.3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	18
2.3.3	Photolumineszenzspektroskopie	22
2.3.4	Infrarotspektroskopie	24
2.3.5	Differenzielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie.....	25
2.3.6	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und energiedispersive Röntgenspektroskopie	25
2.3.7	Elementaranalyse.....	27
2.4	Grundlegende photophysikalische Prozesse in lanthanidhaltigen Koordinationspolymeren und MOFs.....	27
3	Spezieller Teil	36
3.1	Neue Wege zur Erzeugung von Filmen aus MOFs und Koordinationspolymeren.....	36
3.1.1	<i>In-situ</i> -Beschichtungen von ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) durch Schmelzsynthese	40
3.1.2	<i>In-situ</i> -Beschichtungen von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ durch elektridinduzierte Schmelzsynthese	46
3.1.3	<i>In-situ</i> -Beschichtungen von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ durch Schmelzsynthese und CVD-Prozesse	51
3.1.4	Schaltbare Transparenz in dünnen Filmen von ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ mittels Femtopuls-Laserstrahlabscheidung	59
3.2	Erdalkali-/Lanthanid-Imidazolate als lumineszenzbasierte Detektoren für verschiedene chemische Spezies	63
3.2.1	Zeit- und flüssigkeitsabhängige Lumineszenzspektroskopie von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$, ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$	68
3.2.2	Zeit- und gasabhängige Lumineszenzspektroskopie von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$, ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$	94
3.3	Erdalkali-/Selten-Erd-Imidazolate als Wirtsgitter für intrinsisch lumineszierende Ln-Ionen	101
3.3.1	Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} oder mit Yb^{3+} ...	108

3.3.2	Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ mit Ce^{3+}	115
3.3.3	Strukturelle Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2-3$)	128
3.3.3.1	Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) mit Ce^{3+} , Eu^{2+} oder Tb^{3+}	132
3.3.4	Strukturelle Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$	139
3.3.4.1	Untersuchungen zur Mischbarkeit von Gd-Imidazolaten ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ und ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ mit Tb^{3+} , Ce^{3+} oder Eu^{2+}	143
3.3.5	Strukturelle Charakterisierung von und Photolumineszenzuntersuchungen an ${}^3_{\infty}[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$	152
3.3.5.1	Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^3_{\infty}[\text{Y}(\text{Im})_3]$ mit Sm^{3+} , Tb^{3+} oder Dy^{3+}	155
3.3.6	Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ mit Ce^{3+} oder/und mit Sm^{3+}	162
3.3.7	Untersuchungen zur Mischbarkeit von Imidazolaten von Ce, Pr, Nd mit Sm^{3+} oder mit Ce^{3+}	175
3.4	Neue Benzimidazole als Imidazolat-Derivate der Erdalkali- und Lanthanidmetalle ..	189
3.4.1	Strukturelle Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Mg}(\text{BIm})_2]$	192
3.4.2	Strukturelle Charakterisierung von $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$	195
3.4.3	Strukturelle Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Ba}(\text{BIm})_2]$	201
3.4.4	Strukturelle Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_2]$	206
3.4.5	Versuche zur Darstellung von Benzimidazolaten mit anderen Lanthaniden	210
3.4.6	Thermische Eigenschaften der Benzimidazole der Erdalkalimetalle und des Europiums	213
3.4.7	Schwingungsspektroskopie der Benzimidazole der Erdalkalimetalle und des Europiums	217
4	Zusammenfassung der Ergebnisse	218
5	Anhang	224
	Anhang 1 – Synthesevorschriften und Analyseergebnisse	224
	Anhang 2 – Apparativer Teil	252
	Anhang 3 – Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	261
	Anhang 4 – Photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen	261
	Anhang 5 – REM/EDX-Untersuchungen	265
6	Danksagung	270
7	Literaturverzeichnis	272

1 Einleitung

Die Klasse der anorganisch-organischen Hybridmaterialien, die sich aus anorganischen Metallzentren und organischen Liganden zusammensetzen, steht seit mehr als 20 Jahren im Fokus von Chemikern und Materialwissenschaftlern.^[1-26] Die anorganische Einheit können hierbei isolierte Metallkationen oder -cluster aus nahezu jeder Gruppe des Periodensystems bilden. Die organischen Komponenten sind ebenso variabel und meist werden sauerstoff- und stickstofffunktionalisierte Liganden verwendet. Das Baukastensystem, das diesen Verbindungen zugrunde liegt, lässt ein-, zwei- oder dreidimensionale Strukturen zu.^[18] Besitzen die Verbindungen poröse Eigenschaften, werden diese als metallorganische Gerüstverbindungen (*metal organic frameworks*, MOFs), dichte Strukturen dagegen als Koordinationspolymere (*coordination polymers*, CPs) bezeichnet.^[27-28] Durch die Variation der Linker und Metallzentren können diese Materialien strukturell und bezüglich ihre Eigenschaften modifiziert werden. Die Vielfältigkeit von MOFs und CPs spiegelt sich in ihren Eigenschaften sowie (potentiellen) Anwendungen wieder: Porosität, (molekularer) Transport, Magnetismus, Elektronik, Katalyse, Energieproduktion, Optik, Sensorik sowie Lumineszenz um einige zu nennen.^[5, 29-36] In Ln-MOFs/Ln-CPs bilden Lanthanidzentren die anorganische Einheit^[37] und aufgrund der intrinsischen Lumineszenzeigenschaften dieser Ionen werden Hybridmaterialien erhalten, die intensive Photolumineszenzeigenschaften aufweisen können.^[20, 29, 38]

Neben Synthese und Charakterisierung neuer lumineszierender Hybridmaterialien, spielen die Erzeugung sowie die Verarbeitung von Filmen aus MOFs und CPs eine zunehmende Rolle.^[39-41] Die erhaltenen Filme können potentielle Anwendungen im Bereich der Sensorik und Membrantechnologie finden.^[42-44] Bekannte Verfahren zur Abscheidung von meist dünnen Filmen sind Tauchbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Gießverfahren, Schicht-um-Schicht-Abscheidungen aus Lösung sowie solvothermale Selbstorganisation,^[45-52] aber auch chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD; *physical vapor deposition*, PVD). Eine PVD-Methode, die gepulste Laserstrahlabscheidung (*pulsed laser deposition*, PLD), hebt sich besonders durch individuell einstellbare Parameter wie Wellenlänge, Laserleistung, Pulsdauer und Wiederholungsrate hervor, weshalb der Energietransfer auf das jeweilige zu beschichtende Material somit angepasst werden.^[53] Methoden, die auf Gasphasentransport beruhen, werden gewählt, wenn die Reinheit der abgeschiedenen Schichten im Vordergrund steht.^[39-41]

Durch ihren Hybridcharakter weisen MOFs und CPs multifunktionale Eigenschaften auf, die zudem im Bereich der chemischen Sensorik potentiell Anwendung finden können.^[54-55] Chemische Sensorik bedeutet hier, die schnelle und spezifische Wechselwirkung eines Analyten (chemische Spezies wie Gase, organische Moleküle oder Metallionen) mit einem Material. Die spezifische Wechselwirkung macht sich in einer beobachtbaren oder physikalisch messbaren Änderung der Materialeigenschaften bemerkbar. Weist das Material nach Entfernen des Analyten seine ursprünglichen Eigenschaften auf, sofern die Änderungen reversibel sind, wird dies als Sensorik, eine irreversible Änderung als Detektion bezeichnet. Die Wechselwirkungen zwischen Materialien und Analyten sind hier so zahlreich wie die Analyten selbst; daher ist es zwingend erforderlich, dass sich Änderungen der Materialeigenschaften als leicht observierbar zeigen. Die Verwendung lumineszierender MOFs und CPs erfüllt diese Anforderung, während magnetische oder elektrische Eigenschaften eines größeren Messaufwands bedürfen als die Möglichkeit, Lumineszenz- oder Farbänderungen mit dem bloßen Auge zu erkennen. Im Fall von MOFs kann zudem durch die Adsorption eines Analyten die Lumineszenz beeinflusst und leicht wahrgenommen werden.^[37, 56]

Fungiert der Analyt allgemein als *Sensitizer* (Absorption der Anregungsenergie erfolgt über den Analyt, anschließende Übertragung auf den Emitter)^[57] für einen bestimmten Lumineszenzprozess unter Zunahme der Lumineszenzintensität, wird dies als *turn-on*-Effekt (hyperchromer Effekt) bezeichnet; eine Abnahme (hypochromer Effekt) oder vollständige Löschung (*Quenching*) der Lumineszenzintensität wird als *turn-off*-Effekt bezeichnet.^[37] Die Wechselwirkung des Analyten mit den Gerüstatomen kann durch verschiedene Lumineszenzprozesse hervorgerufen werden, diese können metall- oder ligandenzentriert sein oder auf einem möglichen Energietransfer zwischen Material und Analyt beruhen.

Die Zahl der MOFs und CPs, die durch bestimmte Analyten Lumineszenz- oder Farbänderungen aufweisen, ist zahlreich und reicht vom Nachweis verschiedener Nitroaromaten,^[58-63] die häufig Verwendung in Explosivstoffen finden und vermehrt in den Schlagzeilen zu finden sind,^[64] über den Nachweis von weiteren flüchtigen organischen Verbindungen^[65-66] bis hin zur Detektion von Munitionsrückständen durch *upconversion*-Prozesse.^[67-68] Ebenso lassen sich auch gasförmige Analyten durch verschiedenste MOFs und deren Lumineszenzänderungen nachweisen.^[69-72] Chemische Sensorik kann auch als Methode zum Ionennachweis genutzt werden.^[73-76] Ferner kann die Änderung des pH-Wertes Einfluss auf die Intensität der Lumineszenzeigenschaften nehmen,^[77] oder Wasserspuren in organischen Lösungsmitteln

können durch Änderungen in der Lumineszenzintensität nachgewiesen werden.^[78] Die Wechselwirkungen und Mechanismen zwischen MOFs sowie Koordinationspolymeren und den jeweiligen Analyten, die einer chemischen Sensorik zu Grunde liegen, sind Gegenstand aktueller Forschung.^[60] Durch ein Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse lässt sich die gezielte Suche nach MOFs und CPs als Sensoren effektiver gestalten.

Die Vielfalt der Ln-MOFs und Ln-Netzwerke^[20, 26, 30-31, 36, 79-80] lässt sich durch Dotierung weiter steigern, wodurch die Zahl an interessanten Materialien nochmals zunimmt.^[37, 80-81] Die Begriffe dotierte bzw. heterometallische CPs und MOFs müssen bezüglich des statistischen oder nicht-statistischen Ersatzes von Metallionen generell klar differenziert werden, was in Abbildung 1-1 schematisch dargestellt ist.

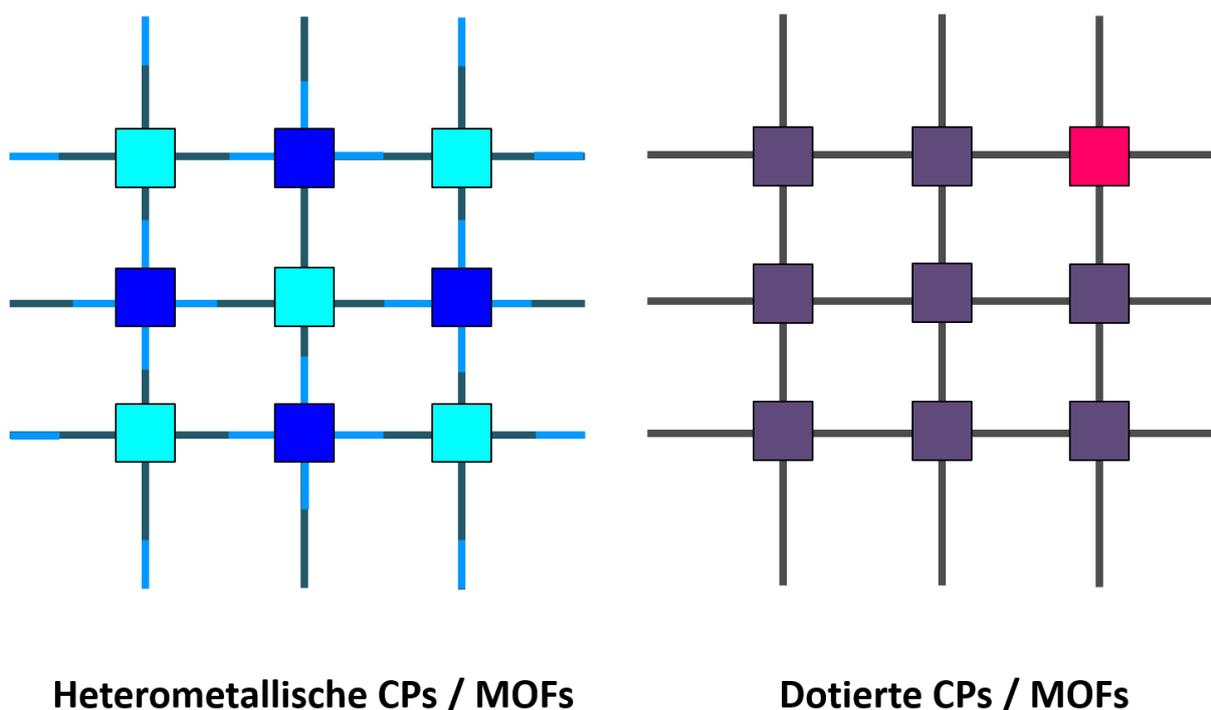


Abb. 1-1: Schematische Darstellung von heterometallischen Koordinationspolymeren mit eindeutigen Positionen (links) und dotierten Koordinationspolymeren durch den statistischen Ersatz (rechts); unterschiedlich eingefärbte Quadrate stellen unterschiedliche Metallionen dar. Abbildung in Anlehnung an Referenz [80].

Heterometallische CPs und MOFs weisen zwei oder mehr unterschiedliche Metallzentren auf, die ihre festen, spezifischen Plätze in der jeweiligen Struktur einnehmen. In dotierten CPs und MOFs nehmen die (meist) geringen Mengen eines Fremdions in einem Wirtsgitter statistisch die gleichen Positionen wie die der Wirtsgitter-Metallzentren ein.

Im Fall der Ln-Ionen liegt die (statistische) Kombination von zwei oder mehr Ionen aufgrund ähnlicher Ionenradien, gleicher Ladung und ähnlichem chemischen Verhalten in einem Material nahe. Um die Jahrtausendwende wurden mit MOFs basierend auf Glutarat-(glut) und Succinat-(succ)-Linkern ($\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}[\text{glut}]$ und $(\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x})[\text{succ}]$ ($x = 0,01-1$) erste Dotierungsexperimente durchgeführt, wobei die erhaltenen Materialien aufgrund ihrer Porosität als potentielle Trocknungsmittel beschrieben wurden.^[82] Weitere erfolgreiche Dotierungsexperimente folgten mit der Eu^{3+} -Dotierung der Yttrium-haltigen Netzwerke MIL-78 (Y, Eu)^[83] und MIL-92.^[84]

Neben der Verwendung von nicht-lumineszierenden Wirtsgittern, gelang die größte Herausforderung des Farbtunings einer Lumineszenz – die Herstellung von weißem Licht – unter anderem durch das Einbringen der beiden Rotemitter Eu^{3+} oder Sm^{3+} in das selbst blau emittierende MOF-Wirtsgitter DyL-DMF, mit $\text{L}^{3-} = 4,4'-((2-((4\text{-Carboxyphenoxy)methyl)-2\text{-methylpropan-1,3-diyl)-bis(oxy))dibenzoat}$).^[85] Dotierungen sind nicht auf den sichtbaren Bereich beschränkt. Ein vielversprechendes Barcode-Material konnte durch die Dotierung von Er^{3+} in das Ytterbium-haltige Wirtsgitter $[\text{Yb}_2(\text{pvdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, mit $\text{pvdc} = 4,4'-[(2,5\text{-Dimethoxy-1,4-phenylen)-di-2,1-ethendiyl}]$ bis-benzoat, generiert werden. Werden das ebenfalls NIR-aktive Nd^{3+} hinzugefügt und die Ln/Ln-Verhältnisse variiert, steigt die Zahl potentieller Barcode-Materialien.^[86] Neben der Kombination der sauerstoff- und stickstoffhaltigen Liganden finden sich zahlreiche Beispiele für die mittlerweile mehrfach berichtete Kombination des Farbtunings durch gleichzeitige Dotierung mit Tb^{3+} und Eu^{3+} .^[37, 81, 87-88] In Abhängigkeit der beiden Ln^{3+} -Ionen ist ein Farbtuning von grün über orange zu rot möglich.^[89-90]

Des Weiteren können auch die lumineszierenden Hauptgruppenmetalle^[91-92] mit s^2 -Ionen wie In^{3+} , Pb^{2+} und Bi^{3+} attraktive Wirtsgitter für Ln-Dotierungen bilden. Die Dotierung eines In^{3+} -MOFs mit Eu^{3+} führte zu einem Weißemitter, in dem die Farbtemperatur durch die Menge an Eu^{3+} eingestellt werden kann.^[38] Das typische Ionenpaar Tb^{3+} und Eu^{3+} führte bei simultaner Dotierung eines Bi^{3+} -Wirtsgitters ebenfalls zu einer Tuningmöglichkeit von grün zu rot.^[93] Werden unterschiedliche Wirtsgitterionen (Bi^{3+} , Cd^{2+}) mit einer Vielzahl von Ln^{3+} -Ionen (Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) dotiert, können durch additive Farbmischung ebenso Weißemitter generiert werden.^[94-95] Eine Dotierung mit Ln-Ionen ist auch am Beginn des Periodensystems für Alkali-^[96] und Erdalkalimetall-haltige Wirtsgitter möglich. Die Mischkristallreihe $\infty[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) besitzt enorme Quantenausbeuten von 60 bis 93 %.^[97] Ein intensiver Emitter im *yellow gap* der LED konnte mit $\infty[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 0,2$) gefunden

eine erfolgreiche Beschichtung unter Eigenschaftserhalt (Struktur und Lumineszenz) möglich ist (*proof of principle*).

Mit der intensiv lumineszierenden und thermisch sehr stabilen Gerüstverbindung $\text{}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ (**2**) (Quantenausbeute > 60%)^[97] bot sich ein ausgezeichnetes Modellsystem, um die generelle Eignung eines neuen Femto-PLD-Verfahrens (femto pulsed laser deposition) zur Herstellung von dünnen Filmen aus CPs zu untersuchen. Durch eine Kooperation mit *Dr. Dieter Fischer* und *Prof. Dr. Martin Jansen*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, konnte dieser Fragestellung nachgegangen werden.

Ferner wurden das CP $\text{}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{(Im)}_2\text{]}$ ^[97] (**1a**) und die beiden MOFs $\text{}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ ^[101] (**3**) und $\text{}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ ^[102] (**4**) auf ihre Fähigkeit überprüft, flüssige sowie gasförmige Analyten durch Änderungen ihrer Lumineszenzeigenschaften nachzuweisen.

Um an die bereits erfolgreichen Dotierungen der Imidazolot-Gerüstverbindungen mit Eu^{2+} ,^[97-98] Ce^{3+} und Tb^{3+} anzuknüpfen,^[99] sollten in dieser Arbeit weitere Erdalkali- und Selten-Erd-Imidazolate als Wirtsgitter für Dotierungen mit den eigenschaftsrelevanten Lanthanidionen (Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+}) untersucht werden. Über den Grad einer Dotierung hinaus^[103] wurden hierbei auch größere Mengen an Fremdionen untersucht. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf einem möglichen Farbtuning durch additive Farbmischung der Emissionsfarben der einzelnen Ionen sowie auf dem Vorliegen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch die Dotierungen beziehungsweise Mischbarkeiten. Ferner sollte auch das Auftreten von Phasengrenzen untersucht werden.

Ferner sollte durch die Verwendung des bicyclischen Liganden 1*H*-Benzimidazol die Darstellung von neuen Koordinationsverbindungen und -polymeren der Erdalkali- und Lanthanidmetalle untersucht werden. Das vergrößerte π -System stellt dabei einen weiteren potentiellen *Sensitizer* für die Lanthanid-Lumineszenz dar.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Arbeitsmethoden

In dieser Arbeit wurden alle Arbeitsschritte zur Synthese, Aufreinigung sowie Analytik der erhaltenen Verbindungen und Zusammensetzungen sowie erhaltener Beschichtungen unter Inert-Bedingungen durchgeführt. Dafür wurden Schlenktechniken sowie Handschuhboxen herangezogen. Die Reaktionsansätze wurden in Duran®-Glasampullen (Ø 10mm oder Ø 18 mm, Länge zwischen 8 bis 14 cm) in Korundröhrenöfen einem jeweiligen Temperaturprogramm unterzogen. Die Aufreinigung der Substanzen sowie der Beschichtungen erfolgte durch die Absublimation von überschüssigem Liganden in Doppelkammerampullen (Ø 10 mm, Länge 12 cm). Die Synthesevorschriften und Analysenergebnisse sind in Anhang 1 zu finden. Die für die Synthesen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 2.1-1 aufgeführt.

Tabelle 2.1-1: Übersicht über die verwendete Chemikalien.

Substanz	Hersteller	Reinheit	Beschaffenheit	Schmelzpunkt	Siedepunkt
1H-Imidazol	ACROS	99%	Feststoff	91 °C	257 °C
Benzimidazol	Sigma Aldrich	98 %	Feststoff	169-171 °C	>360 °C
Ammoniak	Linde	99,999 %	Gas	-78 °C	-33 °C
Argon	Linde	99,999%	Gas	-189,3 °C	-186 °C
Stickstoff	Linde	99,999%	Gas	-210,3 °C	-196 °C
Kohlenstoffdioxid	Linde	99,999%	Gas	Sublimationspunkt: -78,5 °C	
Sauerstoff	Linde	99,99%	Gas	-218,3 °C	-183 °C
Lanthan	smart elements	99,9 %	Stab	920 °C	3454 °C
Cer	smart elements	99,9 %	Stücke	798 °C	3468 °C
Praseodym	smart elements	99,9 %	Stücke	931 °C	3017 °C
Neodym	smart elements	99,99 %	Stücke	1010 °C	3027 °C
Samarium	smart elements	99,99 %	Stücke	1072 °C	1804 °C
Europium	STREM Chemicals	99,95 %	Stücke	822 °C	1439 °C
Gadolinium	smart elements	99,99 %	Stücke	1311 °C	3000 °C
Terbium	smart elements	99,95 %	Stücke	1360 °C	2480 °C
Dysprosium	Heraeus	99,9 %	Grobes Pulver	1409 °C	2335 °C
Holmium	CHEMPUR	99,9 %	Späne	1470 °C	2720 °C
Erbium	CHEMPUR	99,9 %	Späne	1522 °C	2510 °C
Thullium	CHEMPUR	99,9 %	Späne	1545 °C	1725 °C
Ytterbium	CHEMPUR	99,9 %	Späne	824 °C	1193 °C
Magnesium	Sigma Aldrich	99,98 %	Flimmer	648 °C	1105 °C
Calcium	Sigma Aldrich	99,95 %	Stücke	839°C	1482 °C
Strontium	Sigma Aldrich	99,99 %	Stücke	768 °C	1380 °C
Barium	Sigma Aldrich	99,99 %	Stücke	727 °C	1637°C
Quecksilber	Riedel-de Haën	99,5 %	Flüssigkeit	-39 °C	357 °C

Bis auf Mg wurden alle Chemikalien aus Tabelle 2.1-1 ohne weitere Aufreinigung verwendet (Aufreinigung von Mg siehe Anhang 1). Alle verwendeten Metalle (außer Hg) wurden vor der Synthese frisch gefeilt oder aufgrund von hoher Duktilität (Ca, Sr, Ba und Eu) in möglichst kleine Stücke zerteilt.

In Anhang 2 findet sich der apparative Teil mit einer Auflistung der verwendeten Geräte und Software sowie eine Beschreibung der Versuchsaufbauten zur Femtopuls-Laserstrahlabscheidung sowie der zeit- und flüssigkeitsabhängigen beziehungsweise zeit- und gasabhängigen Lumineszenzuntersuchungen.

Die Anhänge 3 bis 5 enthalten ergänzende analytische Befunde der Röntgenpulverdiffraktometrie, Photolumineszenzspektroskopie sowie REM/EDX-Untersuchungen in dieser Reihenfolge.

2.2 Darstellungskonzepte zur Herstellung von dünnen Filmen, Detektoren und Co-Dotierungen auf Basis von Erdalkali-/Selten-Erd-Imidazolat-Gerüstverbindungen

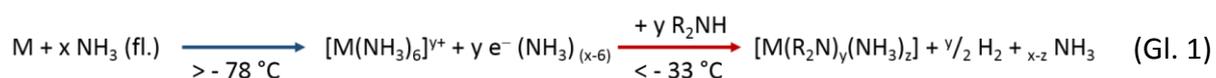
Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Synthesen zur Herstellung dünner Filme, Detektoren und Co-Dotierungen bzw. zur Untersuchung von Mischbarkeiten auf Basis von Erdalkali-/Selten-Erd-Imidazolat-Gerüstverbindungen durch die von *Müller-Buschbaum* etablierte solvensfreie Schmelzsynthese durchgeführt.^[104] Solvensfreie Reaktionen bei hohen Temperaturen bilden eine altbekannte Synthesemethode in der Festkörperchemie. Aufgrund der extremen Bedingungen stellen diese als Herausforderung an den organischen Liganden sich bei erhöhter Temperatur nicht unkontrolliert zu zersetzen, sondern zunächst definiert zu schmelzen.

Aufgrund der hohen Oxophilie der Lanthanidmetalle und der Erdalkalimetalle bietet sich durch die Verwendung von aminischen Liganden die Möglichkeit homoleptische Produkte durch eine Redoxreaktion der NH-Funktion des Liganden und den elementaren, unedlen Metallen zu erhalten. Die Triebkraft dieser Redoxreaktion ist dabei die Bildung von Wasserstoff. Die Verwendung gängiger Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe würde zu einer Co-Koordination der Lösungsmittel und somit zu heteroleptischen Verbindungen führen. Durch die mögliche Co-Koordination von OH- oder NH-

haltigen Liganden bei Verwendung von Lösungsmitteln kann zudem die lanthanidbasierte Lumineszenz der erhaltenen Verbindungen beeinträchtigt sein. Die Schwingungen der OH- oder NH-Gruppen bieten der aufgenommenen Anregungsenergie alternative Möglichkeiten zur strahlungslosen Relaxation.^[105-106] Ein solches Auslöschen (*Quenching*) der Lumineszenz wird durch die solvensfreie Schmelzsynthese umgangen, da eine mögliche Co-Koordination von Lösungsmitteln vermieden wird. Durch die Abstraktion des aminischen Wasserstoffs der NH-haltigen Liganden steht ferner die strahlungslose Energieabgabe über diese funktionelle Gruppe nicht mehr zur Verfügung.

Zudem birgt die Verwendung von einfachen aminischen Liganden eine höhere thermische Stabilität als durch Carboxylat-Liganden, da letztere bei erhöhter Temperatur zur Decarboxylierung neigen. Durch die Verwendung der unedlen Lanthanidmetalle und aminischen Liganden konnten neuartige, homoleptische Koordinationspolymere^[97, 107-108] und MOFs^[101-102] erhalten werden. Ebenso gelang es unter Verwendung unedler Übergangsmetalle wie Fe, Co und Zn^[109] und des Hauptgruppenelementes Ga^[110-111] Netzwerkstrukturen über die solvensfreie Route zu erhalten.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch die Löslichkeit der Erdalkali- (EA) und Lanthanidmetalle Eu sowie Yb in flüssigem Ammoniak unter Elektridbildung.^[112-115] Die Erdalkalimetalle sowie Eu und Yb lösen sich bereits bei Normaldruck in flüssigem Ammoniak, die übrigen Lanthanide benötigen hohe Drücke um eine geeignete Lösung zu bilden. Grundlage der Elektridbildung ist zunächst die Bildung von homoleptischen Ammonia-Komplexen, dieser Schritt wird durch eine tiefblaue Färbung der Lösung durch die Bildung solvatisierter Elektronen begleitet (siehe Abbildung 2.2-1 und Gleichung 1). Die Amide der Erdalkali- und Lanthanidmetalle sowie Wasserstoff werden in einem weiteren Schritt gebildet.



Zusätzlich können sich homoleptische Amide bilden. Ammoniak kann zudem auch noch weiter deprotoniert werden, so dass in den Produkten NH_2^- (Amidionen) und N_3^- (Nitridionen) gefunden werden können. Die weitere Oxidation von Eu und Yb führt letztlich zum trivalenten Zustand. Nach vollständigen Abdampfen des Ammoniaks erfolgt die weitere Umsetzung in einer evakuierten Glasampulle. Durch die Elektridbildung lassen sich die Reaktivitäten der Metalle deutlich steigern. Eine weitere Möglichkeit zur Aktivierung der Metalle kann neben



Abb. 2.2-1: Erdalkalimetalle sowie Eu und Yb lösen sich bei Normaldruck in flüssigem Ammoniak unter Bildung einer tiefblauen Lösung.

der Elektridbildung durch eine katalytische Amalgamierung erreicht werden. Die Zugabe einer katalytischen Menge Quecksilber (20 - 30 mg, 0,1 - 0,15 mmol) bewirkt die Bildung eines Lokalelements (LnHg_x), das eine niedrigere Gitterenergie als das zugehörige Metall besitzt, und so zu einer Reaktivitätssteigerung führt. Neben Elektrid- und Amalgambildung können auch Mikrowellenstrahlen zur Metallaktivierung eingesetzt werden,^[104] diese wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht verwendet.

Die *in-situ*-Beschichtungen von ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [mit $x = 0 - 1$ und für $x = 0$ (**1**), $x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)], ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) wurden ausgehend von der solvensfreien Schmelzsynthese hergestellt. Dazu wurde ein nanostrukturierter AAO-Träger (anodic aluminium oxide) von geeigneter Größe mitsamt den übrigen Reaktanden (Metall und Ligand) in einer evakuierten Glasampulle mit Hilfe eines definierten Temperaturprogramms umgesetzt. Die Synthese des Bulkmaterials ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) für die Experimente zur Femtopuls-Laserstrahlabscheidung erfolgte durch eine elektridinduzierte Schmelzsynthese.

Die Synthese der Bulkmaterialien ${}^3[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) zur nachfolgenden Untersuchung als potentielle Detektoren für gasförmige und flüssige Analyten erfolgte ebenfalls durch einen solvensfreien Ansatz.

Zur Darstellung von Co-Dotierungen bzw. der Untersuchung von Mischbarkeiten wurde eine elektridinduzierte Schmelzsynthese gewählt, sofern sich die betrachteten Metalle in flüssigem Ammoniak lösen. Durch die Elektridbildung ist eine Homogenisierung auf atomarer Ebene möglich. Für Dotierungen und Mischungen, bei denen die zugrundeliegenden Metalle nicht in flüssigem Ammoniak löslich waren, erfolgte eine rein mechanische Methode zur Vermengung der Metalle. Die Metalle wurden dazu frisch gefeilt und in einem Stahlmörser verrieben und anschließend solvensfrei in der Schmelze des Liganden 1*H*-Imidazol umgesetzt. Selbstverständlich kann die mechanische Vermengung nicht mit der Homogenisierung durch Elektridbildung gleichziehen.

2.3 Analytische Methoden

Zur chemischen und strukturellen Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen und Zusammensetzungen sowie Filme wurden die analytischen Methoden der Einkristallstrukturanalyse (SCXRD), Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD), Photolumineszenzspektroskopie (PL), Infrarotspektroskopie (IR), simultane differenzielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG), Elementaranalyse (CHN) und kombinierte Rasterelektronenmikroskopie/Energiedispersive Röntgenfluoreszenz (REM/EDX) verwendet. Die den jeweiligen Analysenmethoden zugrundeliegenden Prinzipien sind im Folgenden beschrieben.

2.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Die elastische Streuung eines Röntgenstrahls (Wellenlängenbereich 0,1 - 10 nm) an einem Gitter bestehend aus periodisch angeordneten Atomen bildet die Grundlage der Einkristallstrukturanalyse. Der Röntgenstrahl wird unter Erfüllen der Bragg-Bedingung an bestimmten Netzebenen um den Winkel θ gebeugt.^[116] Für die Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen dieser Arbeit wurden die Kristalle mittels eines Lichtmikroskops (KH-1300, mit zugehöriger Steuereinheit, Hirox) ausgewählt. Der Einkristall wird mittels perfluoriertem Paraffinöl und eines Glasfadens/Hunters auf den Goniometerkopf aufgebracht. Zur Datensammlung wurde ein Bruker Smart Apex I Einkristalldiffraktometer mit Mo-K-Strahlung ($\lambda = 71,01$ pm) verwendet. Während der Datenkollektion wurde mittels flüssigem Stickstoff gekühlt, um thermische Schwingungen der Atome zu minimieren. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden (SHELXS-97)^[117] im jeweiligen Kristallsystem in der jeweiligen Raumgruppe. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97) für alle unabhängigen Reflexe gegen $|F^2|$.^[118-119] Die an C- und N-Atome gebundenen H-Atome der Liganden wurden der Fourierkarte entnommen. Wenn nötig wurden die Wasserstoffatome in geometrische Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C/N-Atome (AFIX43) berechnet. Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert.

2.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie beruht - wie die Einkristallstrukturanalyse - auf der elastischen Streuung von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter periodisch angeordneter Atome.

In einem mikrokristallinen Pulver sind die Kristallite zufällig orientiert. Man geht davon aus, dass für jede Netzebene hkl eine signifikante Anzahl Kristallite vorliegt, die so orientiert sind, dass die Bragg-Bedingung erfüllt ist und ein zugehöriges Maximum im Beugungsbild beobachtet werden kann. Üblicherweise wird zusätzlich die Probe rotiert, um den Grad der statistischen Orientierung der Kristallite weiter zu erhöhen und eine höhere Anzahl an beugenden Netzebenen zu erhalten. Die Netzebenenabstände d können aus den detektierten Positionen der Beugungsmaxima berechnet werden. Aus den erhaltenen Daten lassen sich Informationen über die Kristallinität, Kristallstruktur und Phasenreinheit einer Probe gewinnen, durch Abgleich mit Diffraktogrammen bereits bekannter Verbindungen lassen sich einzelne Phasen identifizieren.^[120-121] Pulverproben wurden unter Inert-Atmosphäre in Markröhrchen aus Lindemannglas (Fa. Hilgenberg, \varnothing 0,3 mm) überführt und mit Picein luftdicht verschlossen. Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte mit einem Bruker D8 Discover Pulverdiffraktometer mit *DaVinci-Design*, linearem LynxEye-Detektor und fokussierendem Göbel-Spiegel in Transmissionsgeometrie mit CuK_α -Strahlung ($\lambda = 154,06$ pm). Zur Untersuchung der Rückstände aus den flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzuntersuchungen wurden die Flüssigkeitsreste im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Material wurde auf einen Si-Wafer präpariert; dieser zeichnet sich als spezieller Probenträger dadurch aus keine zusätzlichen Untergrundsignale im Beugungsbild zu verursachen und ist deswegen besonders gut zur Messung von Proben geeignet, von denen nur wenig Material vorhanden ist, welches sich aber, beispielsweise durch anhaftende Lösemittelreste oder eine viskose Konsistenz, nur schwer in Kapillaren präparieren lässt. Die zugehörigen Messungen erfolgten ebenfalls in Reflexionsgeometrie mit CuK_α -Strahlung ($\lambda = 154,06$ pm). Die Kristallinität beschichteter Träger konnte ebenfalls auf einem Si-Wafer in Reflexionsgeometrie untersucht werden. Dazu wurde der Si-Wafer unter Inert-Atmosphäre mit einem Kunststoffgehäuse („dome“) verschlossen. Die Dichtigkeit des Probenträgers (Fa. Bruker) gegenüber der normalen Atmosphäre ist jedoch begrenzt; Messungen über einen Zeitraum von mehr als drei Stunden waren nicht möglich, da dann erste Anzeichen für Zersetzung des untersuchten Ma-

terials im Beugungsbild beobachtet werden konnten. Eine weitere Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses war so leider nicht möglich. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programmpaket DIFFRAC.SUITE (Fa. Bruker), die graphische Aufarbeitung erfolgte mittels Origin v8.6 (Fa. OriginLab Corporation).

Anhand der nachfolgenden Unterpunkte sollen die möglichen einzelnen Schritte der Methode zur Strukturlösung und -verfeinerung aus Röntgenpulverdaten erläutert werden. Das Verfahren orientiert sich an den Arbeiten von *Rybak*^[122] und wurde für die in dieser Arbeit präsentierten Fragestellungen adaptiert.

- Indizierung

Den ersten und wichtigsten Schritt einer erfolgreichen Strukturlösung aus Pulverbeugungsdaten bildet eine korrekte Indizierung des Diffraktogramms. Alle folgenden Schritte hängen hiervon ab.

Die Indizierung erfolgte durch die manuelle Auswahl der Reflexpositionen mit dem Programm TOPAS Academics.^[123] Anschließend werden unter Verwendung eines iterativen Algorithmus nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*least square indexing*, LSI) mögliche Lösungen berechnet.

Eine sinnvolle Zelle muss ausgewählt werden, eine Entscheidung kann nach folgenden Richtlinien erfolgen: der Gütefaktor *goodness of fit* (GOF) sollte Werte von größer als zehn aufweisen. Die Anzahl der unindizierten Reflexe sollte gering sein, idealerweise sollten alle ausgewählten Reflexe auch durch die vom Indizierungsalgorithmus ermittelte Zelle beschrieben werden. Unindizierte Reflexe sollten hinsichtlich ihres Reflexprofils und ihrer Intensität betrachtet werden. Reflexe mit abweichendem Reflexprofil können unter Umständen einer Nebenphase zugeordnet werden, während ganz allgemein die Nichtindizierung eines schwachen Reflexes eher vernachlässigt werden kann, als dies bei einem stärkeren Reflex der Fall wäre. Trotzdem kann auch die Nichtindizierung eines schwachen Reflexes ein schwerwiegender Hinweis auf die Wahl einer nicht zutreffenden Zellindizierung sein. Zudem sollten vorgeschlagene Zellen, die zwar einen hohen GOF aufweisen und alle Reflexlagen beinhalten, weder zu kleine oder zu große Gitterparameter besitzen. Der Benutzer ist angehalten, bei der Beurteilung der Plausibilität einer vom Indizierungsalgorithmus vorgeschlagenen Lösung auch immer den eigenen chemischen Sachverstand zu bemühen.

- Zellverfeinerung und Intensitätsextraktion nach Pawley

Nach erfolgter Indizierung kann die in das Programm Topas Academics^[123] implementierte Methode zur Zellverfeinerung angewendet werden. Die Methode beruht auf einer Verfeinerung der Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, die Reflexprofile werden hierbei über eine Gaußfunktion beschrieben (Pawley-Methode).^[124] Die Intensität eines jeden Reflexes wird in diesem Schritt frei variabel und unabhängig von anderen Reflexintensitäten berechnet, da Atomsorten und -positionen in der Kristallstruktur in diesem Verfeinerungsschritt noch nicht berücksichtigt werden. Um eine möglichst vollständige Anpassung der Reflexintensitäten an das gemessene Diffraktogramm zu erreichen, ist die Anpassung des Untergrundes zu beachten. Oftmals tritt zu höheren Beugungswinkeln eine starke Abweichung zwischen experimentellen Daten und berechneter Basislinie auf, daher sollte in Topas Academics^[123] besonderes Augenmerk auf eine gute Untergrundanpassung gelegt werden, was durch eine Begrenzung und ggf. Fixierung der entsprechenden Parameter zu Beginn des Verfeinerungsschrittes gelingen kann.

- Strukturlösung - *Simulated annealing* Methode

Simulated annealing (simulierte Abkühlung) beschreibt ein heuristisches Optimierungsverfahren, das bildlich gesehen einem Abkühlungsprozess nachempfunden ist. Für die Optimierung von Kristallstrukturen angewendet, wird den Atomen ausreichend Zeit gegeben, sich im Raum auszuordnen und in stabilen Strukturen zu kristallisieren. Bei diesem Verfahren liegen die Parameter nicht im reziproken Raum, sondern im Realraum (*direct space approach*).

Ziel ist es ausgehend von einem Startmodell energiearme Zustände als Optimum zu finden. Als natürliches Vorbild wird das Glühen eines Metalls und dessen Abkühlung herangezogen. Die Temperatur entspricht hier der Wahrscheinlichkeit, mit der sich ein Optimierungsergebnis verschlechtern darf.

Ein Vorteil der *simulated annealing*-Methode ist, dass ein lokales Minimum verlassen werden und durch ein besseres ersetzt werden kann. Bei Strukturlösungen aus Pulverbeugungsdaten durch *simulated annealing*-Methode sollte das Optimierungsergebnis die Reflexlagen und -intensitäten des experimentellen Diffraktogramms zutreffend beschreiben. *Simulated annealing*-Algorithmen können aus einer Vielzahl von Kontrollparametern bestehen, die die Suche nach einem globalen Minimum beeinflussen, dazu zählen die initiale Temperatur, die Abkühlrate sowie die Beziehung zwischen der Temperatur und dem Ausmaß der atomaren Ausdehnung.^[125-126]

- Strukturmodellierung

Im Rahmen der Strukturlösungen und -verfeinerungen aus Röntgenpulverbeugungsdaten wurden in dieser Arbeit die planaren Imidazolmoleküle (ImH) und Anionen (Im⁻) durch *rigid body constraints* beschrieben. Hierzu wurden in den Arbeiten von Rybak^[122] drei unterschiedliche Varianten angewendet (die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Varianten sind mit * markiert):

- *Z-Matrizen**: jede Zeile der Matrix beschreibt eine Atomposition relativ zu einer vorangegangenen
- *Darstellung über geometrische Konstruktion*: die Atome werden in einem Koordinatensystem zu den jeweiligen Liganden konstruiert
- *Darstellung über kartesische Koordinaten**: Lageparameter des jeweiligen Liganden sind beispielsweise durch Einkristallstrukturdaten bereits bekannt *oder* mittels des Strukturmodellierungspakets *Materials Studio** konnten die Lageparameter der Atome der planaren Liganden auch über kartesische Koordinaten definiert, nach *force-field* Methoden geometrieoptimiert und direkt in die Strukturmodelle eingebracht werden

Alle modellierten Strukturen wurden im Anschluss nach der Rietveldmethode verfeinert.

- Strukturverfeinerung nach der Rietveldmethode

Mathematische Grundlage der Rietveldmethode bildet eine Verfeinerung nach der Methode der geringsten Fehlerquadrate.^[127] Die Güte der Verfeinerung kann neben dem graphischen Abgleich zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm über verschiedene Gütefaktoren nachvollzogen werden. Ziel der Methode ist es, alle Messpunkte eines Diffraktogramms mit analytischen Funktionen zu beschreiben. Ausgehend von einem Anfangsmodell, das beispielsweise durch *simulated annealing* oder andere Strukturlösungsmethoden vorliegen kann, wird unter Berücksichtigung struktureller und instrumenteller Parameter das gesamte Diffraktogramm simuliert. Bei Bedarf kann das Strukturmodell korrigiert werden und diese Korrekturen werden in nachfolgenden Verfeinerungen berücksichtigt. Die Verfeinerungsschritte werden so lange wiederholt, bis die Differenz zwischen simuliertem und experimentellem Diffraktogramm ein Minimum erreicht. Zur Beschreibung der Reflexprofile wurde der Fundamentalparameteransatz gewählt, um Überlagerungen zwischen Emissionsprofilen der Strahlungsquelle mit axialen Anteilen des Messinstruments und Mikrostruktureffekten der Kristallite zu berücksichtigen. Kugelflächenfunktionen dienen zur Beschreibung der Vorzugsorientierung der Kristallite. Die Pulverdichte der Proben wurde bezüglich der Absorp-

tion auf 50 bis 70 % geschätzt und mit dem berechneten linearen Absorptionskoeffizienten korrigiert. Die Beschreibung des Untergrundes erfolgt über Tschebyschow-Polynome.^[116, 122, 127]

2.3.3 Photolumineszenzspektroskopie

Die Lumineszenzeigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Materialien sowie Beschichtungen mit diesen wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Hierbei können durch die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie Rückschlüsse auf die elektronische Struktur eines Materials gezogen werden. Informationen über die Materialien werden erhalten, indem die Emission von Lichtquanten, die bei der Rückkehr angeregter Spezies in den Grundzustand frei werden, oder die zur Anregung benötigte Strahlung bestimmt wird. Die Netzwerkverbindungen, die Dotierungen derselben sowie die erhaltenen Beschichtungen konnten durch UV-Licht angeregt werden.^[120]

Im Rahmen dieser Arbeit waren für die Emissionsspektroskopie vor allem Fluoreszenz und Phosphoreszenz interessant; eine genauere Betrachtung der relevanten Lumineszenzprozesse der Liganden und vor allem der Lanthanidionen ist in Kapitel 2.4 gegeben. Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit einem Photolumineszenzspektrometer Jobin Yvon Horiba Fluorolog 3 aufgenommen, das mit einer 450 W Xenon-Lampe, Doppelmonochromatoren in Anregungs- und Emissionsstrahlengang und einem Photomultiplier als Detektor ausgestattet ist. Die Proben wurden hierzu unter Inert-Atmosphäre in Quarzglasküvetten gefüllt und mit einem Teflondeckel sowie Parafilm luftdicht verschlossen. Mittels Kantenfiltern geeigneter Wellenlänge auf Gelbglas-Basis (Fa. Reichmann-Optik) wurden Ordnungseffekte unterdrückt. Die NIR-Spektren wurden mittels eines Photolumineszenzspektrometers des Typs Quantamaster TM Model QM-2000-4 mit Einfachmonochromatoren nach Czerny-Turner Optik, InGaAs-NIR-Detektor und einer 75 W Xenon-Kurzbogen-Lampe gemessen (Arbeitsgruppe *Prof. Dr. Lambert*, Universität Würzburg). Mittels zweier zusätzlicher Bandpassfilter ($\lambda = 300$ und 350 nm) konnte eine zusätzliche Monochromatisierung der Anregungswellenlänge erreicht werden. Für die NIR-Spektroskopie wurden die Proben unter Inert-Atmosphäre in Suprasil-Küvetten eingebracht und mit Parafilm verschlossen. Zur Untersuchung der zeit- und lösungsmittelabhängigen Effekte wurden die Substanzen zusammen mit einem Minirührfisch unter Inert-Atmosphäre in Quarzglasküvetten gefüllt, die mit einem

Septum, das wiederum mit Parafilm umwickelt wurde, verschlossen wurden. Durch das Septum konnte das jeweilige Lösungsmittel außerhalb der Glovebox hinzugegeben werden.

Aus den gemessenen Emissionsspektren der in dieser Arbeit synthetisierten Substanzen konnten durch den von der CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) 1931 festgesetzten psychophysikalischen Ansatz die jeweiligen Farbpunkte der Emission berechnet werden. In diesem Zusammenhang wird die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für die Farben Rot, Grün und Blau durch sogenannte Tristimuluswerte wiedergegeben (Abb. 2.3-1, links). Die Beschreibung der Chromatizität ist ferner auf die Normfarbwerte x und y festgesetzt. Die Berechnung der Farbpunkte x und y erfolgte durch die Multiplikation der Emissionsspektren mit den Tristimuluswerten und nachfolgender Integration. Durch Eintragung der Normfarbwerte x und y in ein Koordinatensystem, lässt sich jede Farbvalenz durch einen Punkt in der Ebene beschreiben. In Abbildung 2.3-1 (rechts) ist das resultierende, parabelförmige CIE-Farbdigramm dargestellt, auf dem die Farbpunkte der Spektralfarben von 380 (violett) bis 700 nm (rot) liegen.^[128] Reflexionseffekte der Proben wurden bei der Bestimmung des Farbpunktes nach CIE 1931 nicht berücksichtigt.

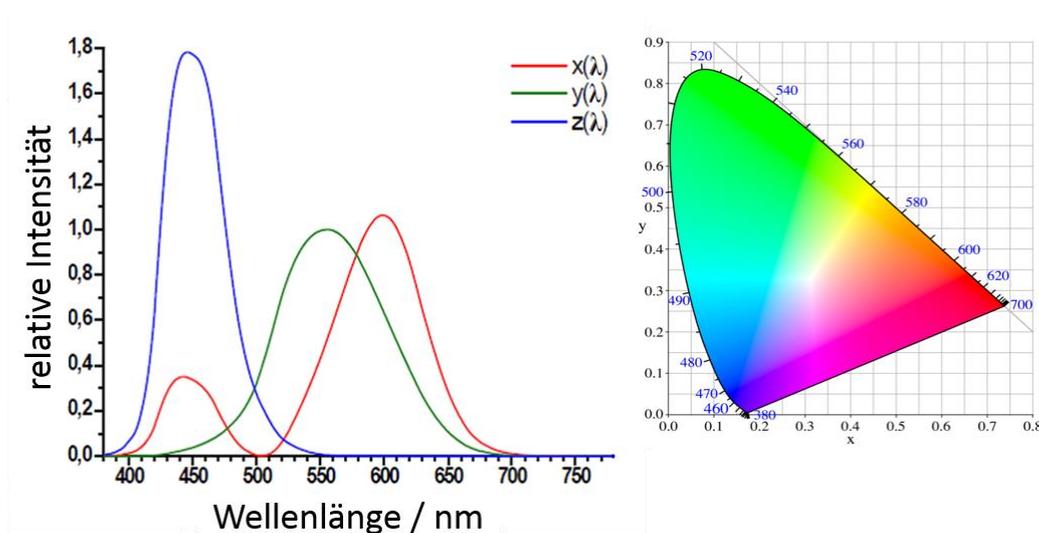


Abb. 2.3-1: Tristimuluswerte des menschlichen Auges (links) und Farbraum nach CIE-Norm von 1931 (rechts).

2.3.4 Infrarotspektroskopie

Durch die Absorption von Infrarotstrahlung können Molekülschwingungen und -rotationen angeregt werden. Infrarot-Strahlung wird absorbiert, wenn sich das permanente Dipolmoment eines Moleküls periodisch während der Schwingung ändert; die zugehörige Schwingung wird als IR-aktiv bezeichnet.^[129-130]

Das alternierende elektrische Feld der Strahlung wechselwirkt nun mit dem Molekül und verändert so die Amplitude seiner Bewegung. Absorption von Strahlung findet ferner statt, wenn die eingestrahlte Frequenz mit der natürlichen Schwingungsfrequenz des Moleküls übereinstimmt. Moleküle, die kein permanentes Dipolmoment besitzen, beispielsweise homonukleare Verbindungen wie H₂ und N₂, sind IR-inaktiv.^[120, 130] Quantenmechanisch können die gequantelten Schwingungsenergien durch das Konzept des anharmonischen Oszillators erklärt werden.^[129]

Durch die Charakteristik IR-aktiver Banden hinsichtlich funktioneller Gruppen und deren Bindungsverhältnisse im Molekül bzw. Festkörper kann die IR-Spektroskopie als ergänzende Methode zur Charakterisierung und Strukturaufklärung genutzt werden. Die Lage einer Absorptionsbande wird dabei in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ angegeben; Wellenzahlen sind zu der Frequenz sowie der Energie der absorbierten Strahlung direkt proportional.

Die IR-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten Koordinationspolymere wurden auf das Auftreten bzw. die Abwesenheit der N-H-Schwingungsbande bei $\bar{\nu} \approx 3360 \text{ cm}^{-1}$ untersucht,^[130] da es so möglich war, die Existenz von anionischen Liganden (Imidazolat, Im⁻ oder Benzimidazolat, Blm⁻) in den Verbindungen durch den Wegfall der N-H-Schwingung zu verifizieren. Des Weiteren kann die IR-Spektroskopie auch herangezogen werden, um die Änderung der charakteristischen Schwingungsbanden eines Liganden durch die Koordination an ein Metallzentrum aufzuzeigen. Durch die Koordination wird Elektronendichte zwischen Ligand und Metall übertragen und es kommt durch diese koordinative Wechselwirkung zu einer Änderung der Bindungsstärke sowie letztendlich zu einer Änderung in der Lage der Schwingungsbande.^[130]

Für die Präparation der Proben wurden 2 mg der zu untersuchenden Substanz entweder mit getrocknetem KBr unter Inert-Atmosphäre vermörsert und mit einer hydraulischen Presse (10kN Druck) zu einer Tablette gepresst oder ohne vorherige Präparation auf einem ATR-

Kristall mit einem FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo) in einem Bereich von 400 - 4000 cm^{-1} (KBr) bzw. 700 - 4000 cm^{-1} (ATR) untersucht.

2.3.5 Differenzielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie

Die Kombination aus differenzieller Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen zu untersuchen. Mittels differenzieller Thermoanalyse werden sowohl chemische als auch physikalische Prozesse und die dadurch bedingten Temperaturänderungen (Wärmefluss) in der untersuchten Probe festgestellt. Physikalische, endotherme Prozesse können Änderungen des Aggregatzustands, Absorption oder auch Desorption sein. Exotherme Prozesse sind beispielweise Adsorption oder Kristallisation. Chemische Reaktionen können ebenfalls endothermer (Reduktionen, Zersetzung) oder exothermer (Oxidation, Polymerisation) Natur sein. Bei der Thermogravimetrie steht die Masse der Probe in direkter Korrelation mit ihrem Verhalten bei steigender Temperatur. In einer kontrollierten Atmosphäre kann so die thermische Zersetzung einer Verbindung aufgezeichnet werden. Mittels simultaner Messung von Wärmefluss und Massenänderung kann eine Aussage getroffen werden, wie sich die Masse des Analyten mit steigender Temperatur ändert und ob dieser Prozess endotherm oder exotherm verläuft.^[120]

Die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen wurden mittels einer kombinierten DTA-TG-Thermowaage STA 409 (Fa. Netzsch) in einer Ar/N₂-Atmosphäre (1:1) einem kontrollierten Aufheizen von 50 - 900 °C unterzogen. Dazu wurden je 30 - 50 mg der zu untersuchenden Probe unter Inert-Atmosphäre in einen Korundtiegel mit Deckel eingewogen und anschließend rasch in das Ofenrohr der kombinierten DTA/TG-Thermowaage eingebracht.

2.3.6 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Oberflächentopographie und die Elementverteilungen der in dieser Arbeit hergestellten Beschichtungen, dünnen Filme sowie der korrespondierenden Bulkmaterialien konnte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (energy

dispersive X-ray spectroscopy, EDX) untersucht werden. Erstere untersucht die Wechselwirkungen von Elektronen mit dem zu untersuchenden Objekt. Von einer Kathode werden über thermische Emission emittierte und anschließend gebündelte Elektronen (Primärstrahl) mit Hochspannung (typischerweise 20 kV bis mehrere Hundert kV) auf das als Anode fungierende zu untersuchende Objekt hin beschleunigt und mit magnetischen Linsen auf einen Punkt der Objektoberfläche fokussiert. Der Primärstrahl wechselwirkt auf unterschiedliche Art mit der Probe. Ausschlaggebend für die Bildgebung sind hierbei vor allem die elastische Streuung des Primärstrahls an der Probe mit geringfügiger Änderung des Impulsbetrags (*back scattered electrons*, BSE) sowie die Wechselwirkung des Primärstrahls mit oberflächennahen Bereichen und die daraus resultierende Emission von Sekundärelektronen (SE). BSE weisen daher nahezu dieselben Energien wie der Primärstrahl auf, SE besitzen nur wenige eV als Energie. Die Detektion der BSE und SE geschieht mit Hilfe eines Everhart-Thornley-Detektors (ETD), der über eine Kathodenstrahlröhre die detektierten Elektronen als Helligkeitssignal wiedergibt. Durch eine systematische Abrasterung ist es möglich, ein zweidimensionales Schwarz-Weiß-Bild einer untersuchten Oberfläche zu erzeugen. Helligkeit und Kontrast können durch die Anzahl der detektierten SE variiert werden. Die Zahl der SE ist jedoch auch materialspezifisch. Da der EDT in einem bestimmten Winkel zur Probenoberfläche steht, ergibt sich ein plastischer Bildeindruck.

Durch energiedispersive Röntgenfluoreszenz (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) wurde die Elementverteilung in den hergestellten Beschichtungen, Filmen sowie in den Bulkmaterialen untersucht. Hierbei wird die charakteristische Röntgenstrahlung untersucht, die emittiert wird, wenn eine Probe mit hochenergetischen Elektronen beschossen wird. Durch die hohe kinetische Energie werden Elektronen aus den Atomen der Probe herausgeschlagen und die entstehenden Lücken durch Elektronen aus höherliegenden Schalen unter Emission von Röntgenstrahlung wieder besetzt. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist dabei von den Energiedifferenzen der Energieniveaus der herausgelösten und nachrückenden Elektronen sowie von der Kernladung des betreffenden Atoms abhängig. Somit ist die Wellenlänge der Emission charakteristisch für ein bestimmtes Element. Da Valenzelektronen nicht an diesen Prozessen beteiligt sind, erfolgt die Emission auch unabhängig von der chemischen Umgebung des Elements.

Im Rahmen dieser Arbeit musste die Hochspannung aufgrund der nicht-leitfähigen Eigenschaften der untersuchten Koordinationspolymere und Beschichtungen derselben auf <10

kV angepasst werden, um durch Aufladungseffekte verschwommene Bilder weitestgehend zu vermeiden. Auf die übliche Methode des Sputterns mit einer leitfähigen Komponente wie beispielsweise Gold musste verzichtet werden, um die Elemente der Beschichtungen und Bulkmaterialien (C, N, Metalle) mittels EDX quantitativ nachweisen zu können. Um die beschichteten Träger für die REM/EDX-Untersuchungen zu präparieren, wurde diese in kleine Stücke zerteilt und horizontal (Draufsicht) bzw. stehend (Seitenansicht) unter Inert-Atmosphäre auf ein selbstklebendes Graphitpatch (Fa. Plano) aufgebracht, welches anschließend auf einen Aluminiumträger aufgebracht wurde.

2.3.7 Elementaranalyse

Der Gehalt an organischen Bestandteilen (Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff) der in dieser Arbeit synthetisierten Substanzen wurde mittels einer automatisierten Verbrennungsanalyse bestimmt. Hierzu werden die Substanzen mittels Hochtemperaturoxidation in die gasförmigen Moleküle CO_2 , H_2O , N_2 , NO und NO_2 überführt, wobei die Stickoxide anschließend durch Überleiten über einen Cu-Katalysator zu N_2 reduziert werden. Die Auftrennung der Komponenten erfolgt nun durch eine Gaschromatographiesäule. Anschließend werden die Gase mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektoren identifiziert.^[120] Als Träger- und Spülgas dient hierbei ein Sauerstoff/Helium-Gemisch. Von den synthetisierten Substanzen wurden jeweils 2 - 5 mg Substanz sowie eine definierte Menge an V_2O_5 unter Inert-Atmosphäre in Zinnschiffchen eingebracht und nachfolgend durch die Elementaranalysatoren Vario Microcube und Vario EL (Fa. Elementar) analysiert.

2.4 Grundlegende photophysikalische Prozesse in lanthanidhaltigen Koordinationspolymeren und MOFs

Die photophysikalischen Eigenschaften der Lanthanide bildeten im Rahmen dieser Arbeit die Grundlage für die Herstellung lumineszierender Filme und lumineszenzbasierter Detektoren sowie für Co-Dotierungen bzw. zur Untersuchung von Mischbarkeiten und sollen daher im Folgenden genauer beleuchtet werden.

Die Photolumineszenz der Lanthanide, und hier vor allem die der trivalenten Ln-Ionen, ist seit Jahren im Fokus von Grundlagenforschung sowie Materialentwicklung.^[36, 67, 100, 131-134]

Die spektroskopischen Eigenschaften der Ln^{3+} -Ionen haben ihre Ursache in ihrer Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^n$, $n = 0 - 14$, die eine Vielzahl von elektronischen Zuständen zur Folge hat. Die spektroskopische Vielfalt der Lanthanide ist weitaus höher als die strukturelle Vielfalt vieler Verbindungen, die eine Folge der Lanthanidenkontraktion ist. Durch die Abschirmung der gefüllten und radial weiter ausgedehnten $5s$ - und $5d$ -Orbitale ist der Einfluss von bindenden Liganden auf die Wellenfunktionen der kernnahen $4f$ -Orbitale gering und somit auch die Aufspaltung der $4f$ -Zustände. Jedes Ln-Ion weist basierend auf seinen f -Zuständen ein (meist) schmalbandiges *fingerprint*-Spektrum aufgrund von intra- $4f$ - $4f$ -Übergängen auf. Die Grundlage der Photolumineszenz der Lanthanide beruht auf der Absorption von Photonen, wobei eine Promotion von Elektronen aus dem elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand erfolgt. Um die aufgenommene Energie wieder abzugeben, kann das System diese mittels Schwingungs- und Rotationsenergie an die chemische Umgebung abgeben (nicht-radiative Prozesse der strahlungslosen Relaxation) oder das System kann die überschüssige Energie in Form von Photonen abgeben (radiative Prozesse, Emission).

Die Promotion eines Elektrons stellt nach der *Born-Oppenheimer-Näherung* einen im Vergleich zu den Kernbewegungen viel schnelleren Prozess dar ($t < 10^{-15}$ s) und erfolgt nach dem *Franck-Condon-Prinzip* vertikal.^[129] Die Kern-Kern-Abstände (entsprechend für Metall-Ligand-Abstände in Koordinationsverbindungen) ändern sich somit während des Übergangs eines Elektrons wenig im Vergleich zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Die Wahrscheinlichkeit einer Anregung ist durch das Überlappungsintegral der Ursprungs- (Ψ_i) und resultierenden (Ψ_f) Wellenfunktionen beschrieben; die Wellenfunktionen Ψ beschreiben die Potentialkurven der elektronischen Zustände. Die Intensität I eines elektronischen Übergangs ist proportional zum Betragsquadrat des Integrals über das Produkt der Wellenfunktionen:

$$I \propto \left| \int \Psi_i(R) \Psi_f(R) dR \right|^2 \quad \text{Gl. 2}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist ferner proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments. Nach erfolgter Anregung in einen energetisch höheren Schwingungszustand v'_n auf der Potentialfläche des angeregten elektronischen Zustands, relaxiert das System durch Energieabgabe an die Umgebung in den entsprechenden Schwingungszustand v'_0 , welcher um einen neuen Gleichgewichtsabstand schwingt. Die Emission, also die Abgabe von Photonen beim Übergang vom angeregten in den Grundzustand, erfolgt in der Regel aus

dem niedrigsten Niveau des angeregten Zustands (*Kasha-Regel*).^[135] Der Betrag der Änderung des Gleichgewichtsabstands und die daraus resultierende Bandbreite der Emission (ebenfalls senkrechter Übergang mit einem maximalen Überlapp der Wellenfunktionen Ψ_f und Ψ_i) hängen dabei vor allem von der Stärke der vibronischen Kopplung einer chemischen Bindung ab (vergleiche dazu Abbildung 2.4-1).^[129]

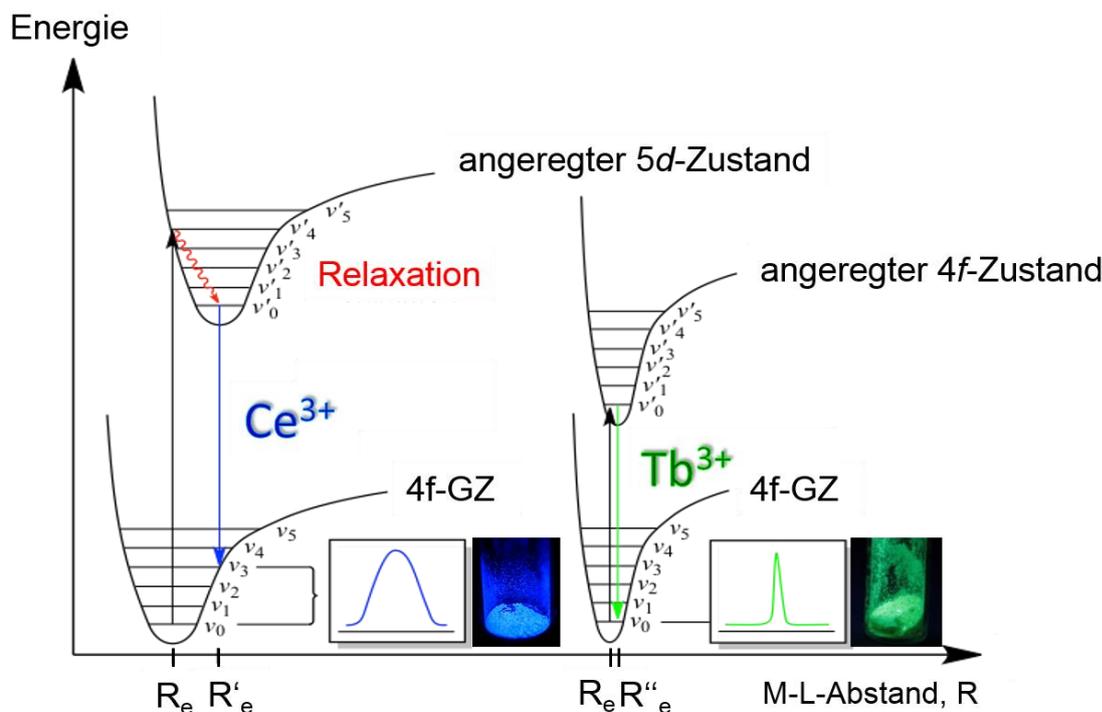


Abb. 2.4-1: Einfluss der unterschiedlichen Metall-Ligand-Abstände (M-L-Abstand, R) auf die Bandbreite der Emission der Lanthanoid-Ionen Ce^{3+} und Tb^{3+} , mit GZ = elektronischer Grundzustand.

Die Anregung eines $4f$ -Elektrons aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand erfolgt durch die Absorption von Energie, deren Betrag der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht, beispielsweise in Form von Licht geeigneter Wellenlänge. Dies ist ferner kombiniert mit paritätserlaubten und paritätsverbotenen elektronischen und magnetischen Dipolübergängen sowie elektronischen Quadrupolübergängen. Nach der *Laporte-Regel* sind alle elektrischen Dipolübergänge mit gleicher Parität, folglich intra- $4f$ - $4f$ -Übergänge, quantenmechanisch verboten. Weitere quantenmechanische Auswahlregeln findet der interessierte Leser in der Literatur.^[36, 67, 100, 129, 132, 136]

Die Aufnahme von Photonen, deren Energie zu direkten $4f$ - $4f$ Übergängen führt, ist somit gering, die Intensität der resultierenden Emission schwach, dies kann aber durch eine alternative Lichtaufnahme (beispielsweise koordinierender Ligand, der als *Sensitizer* fungieren kann ("Antenneneffekt") umgangen werden.^[36] Auf den Antenneneffekt wird weiter unten

im Text genauer eingegangen. Wie die Anregung ist auch die $4f$ - $4f$ -Emission quantenmechanisch verboten und weist daher eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit auf. Aufgrund der chemischen Umgebung (meist der Koordinationsphäre) der Ln^{3+} -Ionen weisen diese Emissionsspektren durch die Aufspaltung der J -Niveaus eine Feinstruktur (hypersensitive Übergänge) auf. Aufgrund der Abschirmung und Kernnähe der $4f$ -Elektronen ist hier die vibronische Kopplung sehr gering (der neue Gleichgewichtszustand R''_e ändert sich kaum, Abb. 2.4-1, rechts), weshalb die resultierenden Emissionsbanden der trivalenten Lanthanide sehr schmal sind und nur einen geringen *Stokes-Shift* aufweisen. Außer den Elektronenkonfigurationen von $4f^0$ in La^{3+} und $4f^{14}$ in Lu^{3+} können alle anderen Ln^{3+} -Ionen Lumineszenzeigenschaften aufgrund von $4f$ - $4f$ -Übergängen aufweisen. Diese Übergänge werden nach den beteiligten Energieniveaus benannt. Die Emissionswellenlängen reichen vom UV- (Gd^{3+}) über den VIS- (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , wobei Pr^{3+} und Tm^{3+} im VIS zumeist schwach vertreten sind) bis hin zum NIR-Bereich (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}).^[136]

Die photophysikalischen Eigenschaften ändern sich drastisch, wenn es sich um Übergänge zwischen $4f$ und $5d$ -Zuständen und umgekehrt handelt. Aufgrund der d -Orbitalbeteiligung sind diese Übergänge paritätserlaubt und weisen somit eine große Übergangswahrscheinlichkeit, respektive starke Intensität, auf. Im Gegensatz zu den abgeschirmten $4f$ -Zuständen, sind die $5d$ -Zustände entsprechend nicht abgeschirmt. Sie nehmen an chemischen Bindungen teil und werden so von der chemischen Umgebung beeinflusst. Die Anregung eines Elektrons aus einem $4f$ - in einen angeregten $5d$ -Zustand samt nachfolgender Emission hat im Vergleich zu $4f$ - $4f$ -Übergängen somit einen weitaus größeren *Stokes-Shift* zur Folge und resultiert in einem breitbandigen Anregungs- bzw. Emissionsspektrum; der Grund liegt in einem größeren neuen Gleichgewichtsabstand R'_e des angeregten Zustands (Abb. 2.4-1, links). In Abbildung 2.4-1 sind die unterschiedlichen Emissionsbandenformen exemplarisch für die Ionen Ce^{3+} und Tb^{3+} resultierend aus der Änderung des Gleichgewichtsabstands gezeigt.

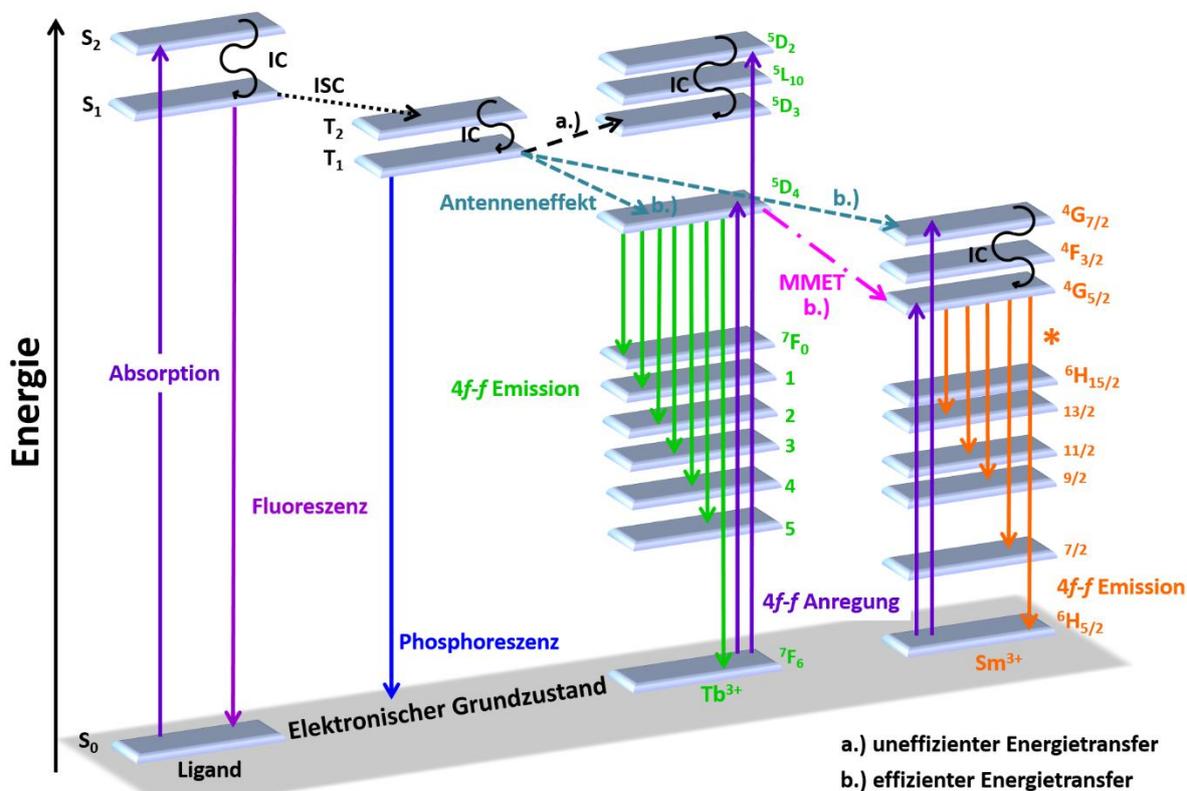
Als einziges trivalentes Ln-Ion besitzt ausschließlich Ce^{3+} $4f$ - $5d$ -Übergänge, die eine Energielücke von $\approx 32\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda < 310\text{ nm}$) aufweisen. Tb^{3+} und Pr^{3+} besitzen bereits eine Energielücke von $> 40\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda < 250\text{ nm}$), für die übrigen Ln^{3+} liegt diese Lücke im harten UV mit $> 50\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda < 200\text{ nm}$).^[137] Da die $5d$ -Orbitale radial weiter ausgedehnt sind und im Gegensatz zu den $4f$ -Orbitalen stärker mit den Ligandorbitalen wechselwirken, werden die $5d$ -Orbitale durch Kristallfeld- und Ligandenfeldaufspaltung beeinflusst. Die Folge ist eine

energetische Absenkung, wodurch eine Verschiebung der $4f$ - $5d$ -Übergänge in den sichtbaren Bereich möglich ist. Ein prominentes Beispiel hierfür ist der $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ -Laser (YAG:Ce), der im gelben Bereich emittiert,^[138] sowie das türkis-emittierende Koordinationspolymer ${}^3[Ce(Tz)_3]$ ^[108] oder das im Rahmen dieser Arbeit für Beschichtungen und chemische Sensorik verwendete blau-emittierende MOF ${}^3[Ce(Im)_3ImH] \cdot ImH$ (**4**).^[102, 139]

Die $5d$ -Zustände können zudem an paritätserlaubten LMCT-Prozessen (*ligand to metal charge transfer*) beteiligt sein, die formal zu einer partiellen Reduktion der Ln^{3+} führen, gefolgt von einer hohen energetischen Lage der $5d$ - Zustände mit $> 50\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda < 200\text{ nm}$).^[137] Geringere Energielücken können - neben den NIR-Emittern - diejenigen Ln -Ionen aufweisen, die ein kleines Redoxpotential $E^0_{LnII/LnIII}$ besitzen, wie Europium (0,35 V), Ytterbium (1,04 V) und Samarium (1,57 V).^[140-141] Obwohl die Oxidationsstufe $3+$ von allen Lanthaniden favorisiert wird, ist es aufgrund des kleinen Redoxpotentials möglich, im sichtbaren Bereich lumineszierende Verbindungen zu erhalten, die ausschließlich Eu^{2+} statt Eu^{3+} enthalten. Dieser Metastabilität zum Trotz konnten Eu^{2+} -codotierte Phosphore auf Festkörperbasis und besonders Oxonitridosilicate entwickelt werden, die in pc-LEDS (phosphor-converted-LEDs) verwendet werden, um das *yellow-gap* zu überbrücken.^[88, 142-146] Ebenso konnte gezeigt werden, dass dichte Koordinationspolymere mit Eu^{2+} dotiert werden können, so beispielsweise ${}^3[AE(Im)_2]:Eu^{2+}$, mit $AE = Sr, Ba$. Im Falle des Netzwerkes ${}^3[Sr_{0.95}Eu_{0.05}(Im)_2]$ (**1a**) konnten mit einem Eu^{2+} -Gehalt von 5 % absolute Quantenausbeuten von bis zu 93 % bestimmt werden, was die Effizienz dieser Lumineszenzprozesse zusätzlich unterstreicht.^[97-98]

Im Rahmen dieser Arbeit diente die oben beschriebene Abhängigkeit der Lage der $4f$ - $5d$ -Übergänge (bzw. *vice versa* $5d$ - $4f$ -) des Ce^{3+} und Eu^{2+} von ihrer chemischen Umgebung als *fingerprint*-Methode, um Änderungen in der Koordinationssphäre dieser beiden Ionen leicht nachvollziehbar zu machen. Die jeweils charakteristischen Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3[Sr_{1-x}Eu_x(Im)_2]$ [mit $x = 0 - 1$ und für $x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)], ${}^3[Eu(Im)_2]$ (**2**) und ${}^3[Ce(Im)_3ImH] \cdot ImH$ (**4**) wurden bezüglich Änderungen durch Beschichtungen, chemischer Sensorik bzw. Detektion sowie durch Co-Dotierungen bzw. Mischungen untersucht, da ein direkter Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite (FWHM), Bandenform und -verlauf sowie hypsochromen oder bathochromen *Shifts* und chemischer Umgebung in ${}^3[Sr_{1-x}Eu_x(Im)_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)], ${}^3[Eu(Im)_2]$ (**2**) und ${}^3[Ce(Im)_3ImH] \cdot ImH$ (**4**) vorhanden ist. Ferner diente auch die auf intra- $4f$ - $4f$ -Übergängen basierte Lumineszenz des Tb^{3+} in ${}^3[Tb(Im)_3]$ (**3**) in den Beschichtungen, Sensorik-/Detektionsstudien und in Dotierungs-

/Mischungsexperimenten als Indikator für Erfolg oder Misserfolg dieser Verfahren, da hier von Interesse war, ob die Lumineszenzeigenschaften erhalten bleiben oder nicht.



* Für Sm³⁺ sind nur die Übergänge eingezeichnet, die zu einer sichtbaren Emission führen

Abb. 2.4-2: Modifiziertes Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Absorptions- und Emissionsprozesse in lanthanidhaltigen Verbindungen. S = Singulett-Zustände, T = Triplett-Zustände, IC = interne Konversion (strahlungslos), ISC = Intersystem-Crossing (strahlungslos), MMET = Metall-Metall-Energietransfer (strahlungslos). Energierückübertragungsprozesse sind nicht eingezeichnet. Abbildung in Anlehnung an Referenz [37].

Rein ligandenzentrierte Prozesse in Koordinationspolymeren und MOFs sind in Abbildung 2.4-2 schematisch dargestellt. Die Anregung in energetisch höher liegende Singulett-Zustände 1S_n erfolgt aus dem elektronischen Grundzustand (S_0) des Liganden durch Absorption von Photonen. Die aufgenommene Energie kann durch den strahlungslosen Prozess der internen Konversion (*internal conversion*, IC) abgegeben werden, noch vorhandene Anregungsenergie kann anschließend nach der *Kasha*-Regel durch Emission aus dem untersten angeregten Zustand 1S_1 abgegeben werden, was als Fluoreszenz bezeichnet wird. Ferner kann aber auch zwischen angeregten 1S_n -Zuständen ein strahlungsloser und paritätsverbotener Übergang (*intersystem crossing*, ISC) auf angeregte Triplett-Zustände 3T_n erfolgen. Eine anschließende Emission aus diesen Zuständen wird als Phosphoreszenz bezeichnet.

Wie bereits oben erwähnt sind die Übergangswahrscheinlichkeiten und somit die Lichtaufnahme der dreiwertigen Ln-Ionen durch die Auswahlregeln reduziert. Jedoch kann die quantenmechanisch erlaubte Anregung einer weiteren Verbindung (beispielsweise der organische Linker in MOFs und Koordinationspolymeren) ausgenutzt werden, um die Anregungsenergie auf die 4f-Zustände der Ln-Ionen zu übertragen.^[147-149] Diese Tatsache wird im Folgenden genauer erläutert.

Um Energietransferprozesse zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen zu ermöglichen und effizient zu machen, sind die Lebenszeiten der angeregten Zustände maßgeblich. Aufgrund der paritätserlaubten Übergänge, die der Anregung und Emission aus Singulett-Zuständen 1S_n zugrunde liegen, besitzen diese Übergänge eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit und somit kürzere Lebenszeiten. Der Energieübertrag auf die angeregten Zustände der Ln-Ionen ist daher wenig wahrscheinlich und wenig effizient. Anders verhält es sich, wenn Triplett-Zustände 3T_n involviert sind. Aufgrund der paritätsverbotenen Emission aus den 3T_n -Zuständen weisen diese längere Lebenszeiten im Vergleich zu 1S_n -Zuständen auf, was die Wahrscheinlichkeit eines effizienten Energieübertrags auf die angeregten Zustände der Ln-Ionen erhöht. Somit agieren die langlebigeren Triplett-Zustände 3T_n von Liganden meist als *Sensitizer* für die Ln-Ionen. Allgemein kann die Lichtaufnahme durch einen Antenneneffekt mit $^1S^* \rightarrow ^3T^* \rightarrow Ln^*$ beschrieben werden. Der erstgenannte Schritt umfasst das strahlungslose *intersystem crossing* (ISC) im Liganden zwischen dem energetisch niedrigsten Singulett-Niveau auf tieferliegende 3T_n -Zustände; energetische Abstände zwischen angeregten 1S_n -Zuständen und tieferliegenden 3T_n -Zuständen von 5000 cm^{-1} haben sich dabei als geeignet erwiesen. Anschließend erfolgt ein Energieübertrag aus dem 3T_n -Zustand auf angeregte Niveaus der Ln-Ionen. Nach der bereits genannten *Kasha*-Regel erfolgt anschließend die Emission aus den untersten angeregten Zuständen der Ln-Ionen.

Um eine erfolgreiche Energieübertragung zu gewährleisten, müssen die angeregten Zustände des Liganden auf einem idealerweise geringfügig höheren energetischen Level als die angeregten 4f-Zustände liegen. Viele organische Linker, die in Koordinationsverbindungen, -polymeren und MOFs Verwendung finden, besitzen angeregte Zustände, die einen Ligand-Metall-Energietransfer (LMET) ermöglichen, wobei sich energetische Abstände zwischen Liganden und Metallniveaus von $2000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ als geeignet zeigen.^[37] Das Umgehen der quantenmechanisch verbotenen 4f-4f-Anregung hat eine Steigerung der Lichtaufnahme für Ln-haltige Verbindungen zur Folge, weshalb auf diesem Weg hohe Quantenausbeuten erzielt

werden können. Diese Energietransferprozesse sind nicht auf $4f$ -Zustände beschränkt, $5d$ -Zustände können ebenfalls involviert sein. In Abbildung 2.4-2 sind durch ein modifiziertes Jablonski-Diagramm relevante Energieübertragungswege gezeigt. Zudem zeigt Abbildung 2.4-2 einen Metall-Metall-Energietransfer (MMET), der bei geeigneter Lage der Energieniveaus auch zu einem Energietransfer zwischen zwei unterschiedlichen Ln-Ionen führen kann.^[90] Allgemein können ausreichend kleine Lücken zwischen den einzelnen Niveaus auch Energierücktransferprozesse ermöglichen. Beispielsweise kann die Effizienz eines als Antenne fungierenden Linkers somit reduziert werden, da das Linkermolekül nicht die gesamte Anregungsenergie auf das Ln-Zentrum überträgt.

Neben einzelnen Liganden können auch Chromophore mit d -Block-Metallen als *Sensitizer* für die $4f$ -Zustände der Lanthanide dienen, vor allem um die Intensität der Emissionen von Nd^{3+} , Er^{3+} und Yb^{3+} im NIR-Bereich zu steigern.^[150-153] Des Weiteren können auch Wechselwirkungen zwischen Liganden die Quantenausbeuten erhöhen.^[154] Neben den oben genauer beschriebenen Energietransfer-Mechanismen können aber auch weitere Mechanismen wie direkter Elektronenaustausch (Dexter-Mechanismus), Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor (Förster-Mechanismus) sowie Dipol-Multipol-Wechselwirkungen auftreten.^[36, 67, 134, 155]

Des Weiteren kann die Emission eines organischen Linkers auch von den angeregten Zuständen der Ln^{3+} -Ionen reabsorbiert werden. Die breitbandigen Emissionsspektren weisen scharfe Einkerbungen auf, die den angeregten Ln^{3+} -Zuständen zugeordnet werden können. Der zugrundeliegende Prozess wird als Inner-Filter-Effekt bezeichnet und ist schematisch für die Reabsorption einer Liganden-Emission (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Pr^{3+} -Ionen in Abbildung 2.4-3 gezeigt. Zunächst wurde dieser Effekt in den Fluoreszenzspektren von Pyren, welches mit Natriumoxidiacetato-holmat(III) vermennt wurde, gefunden;^[156] jedoch konnte mit den von *Rybak et al.* synthetisierten $\infty[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Lu}$ ^[108] der Inner-Filter-Effekt erstmals auch für homoleptische Koordinationspolymere bei homogenen Verbindungen festgestellt werden.

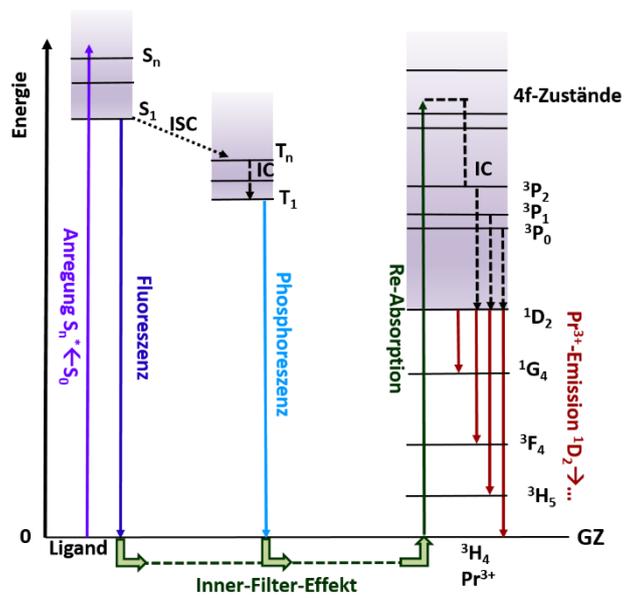


Abb.2.4-3: Schematische Darstellung des Inner-Filter-Effektes. Energierücktransferprozesse sind nicht gezeigt.

3 Spezieller Teil

3.1 Neue Wege zur Erzeugung von Filmen aus MOFs und Koordinationspolymeren

Neben der Synthese und Charakterisierung neuer Bulkmaterialien, spielen die Bildung sowie die Verarbeitung von Filmen aus Koordinationspolymeren und MOFs zunehmend eine große Rolle.^[39-41] Derartige Filme finden potentielle Anwendungen im Bereich der Sensorik und Membrantechnologie.^[42-44] Bekannte Verfahren zur Abscheidung von (dünnen) Filmen sind Tauchbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Gießverfahren, Schicht-um-Schicht-Abscheidungen aus Lösung sowie solvothermale Selbstorganisation.^[45-52] Aber auch chemische und physikalische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD; *physical vapor deposition*, PVD) werden zur Herstellung von dünnen Filmen verwendet und finden vor allem dann Anwendung, wenn die Reinheit der abgeschiedenen Schichten im Vordergrund steht. Aufgrund des niedrigen Dampfdruckes von kristallinen Festkörperstrukturen und der oftmals geringen thermischen Stabilität von Gerüstverbindungen ist die Zahl der CVD- und PVD-Methoden, die zur Herstellung von Beschichtungen aus diesen Materialien verwendet werden können, stark limitiert.^[39-41]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei weitere, neue Methoden zur Herstellung von lumineszierenden Filmen aus den dichten Netzwerken ${}^3\text{[Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [mit $x = 0 - 1$ und für $x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)],^[97] ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}^{[97]}$ (**2**) sowie den MOFs ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}^{[101]}$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}^{[102]}$ (**4**) untersucht. Zum einen handelt es sich um eine *in-situ*-Beschichtungsmethode sowie zum anderen um eine Femtopuls-Laserstrahlabscheidungsmethode (*femto-pulsed-laser-deposition*, Femto-PLD). Von Interesse waren vor allem die Fragestellungen, ob eine Beschichtung der Trägermaterialien generell unter Eigenschaftserhalt (Struktur und Lumineszenz) der zugrundeliegenden Bulkmaterialien möglich ist (*proof of principle*).

Im Gegensatz zu den *4f-4f*-Übergängen der Photolumineszenz in ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}^{[101]}$ (**3**), bilden *4f-5d*-Übergänge und *vice versa* die Grundlage der Photolumineszenz der Netzwerke ${}^3\text{[Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)],^[97] ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}^{[97]}$ (**2**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}^{[102]}$ (**4**).^[102] Durch die *d*-Orbitalbeteiligung sind die Übergänge von der chemischen Umgebung

abhängig und können daher als *fingerprint*-Methode fungieren, um eine erfolgreiche Beschichtung der Trägermaterialien mit den Netzwerken ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)], ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) sowie den MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) unter Beibehaltung der Photolumineszenz leicht observierbar zu machen.

Die Ergebnisse der zwei unterschiedlichen Beschichtungsmethoden sind im Folgenden kurz zusammengefasst und werden in den folgenden Kapiteln 3.1.1 bis 3.1.4 ausführlich behandelt.

Mit Hilfe der neuen *in-situ*-Beschichtungsmethode konnten die dreidimensionalen Gerüstverbindungen ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)]^[97] und die MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**)^[101] sowie ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**)^[102] erfolgreich auf nanostrukturierte, makroporöse anodische Aluminiumoxid (AAO)-Träger unter Erhalt der jeweils intrinsischen Eigenschaften Struktur und Photolumineszenz aufgebracht werden.^[157-158] Die Aluminiumoxid-Träger wurden freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Martin Steinhart, Universität Osnabrück, für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. AAO-Träger bestehen aus selbstausgerichteten zylindrischen Makroporen aus Al_2O_3 mit geringen Durchmessern (40 - 400 nm) und einer einheitlichen Makroporentiefe (100 μm), die sich lokal („polykristallin“) hexagonal anordnen. Für weitere Informationen und zur Herstellung dieser Aluminiumoxid-Träger ist der interessierte Leser auf die entsprechenden Literatur verwiesen.^[159-164]

Im Rahmen dieser Arbeit werden die verwendeten AAO-Träger mit x/y-AAO-Träger bezeichnet, wobei x den Durchmesser (40 - 400 nm) der Al_2O_3 -Poren und y die Porentiefe mit 100 μm angibt. Die Bezeichnung 400/100-AAO-Träger steht also für einen AAO-Träger mit einem Porendurchmesser von 400 nm und einer Porentiefe von 100 μm .

Die verwendeten AAO-Träger besitzen aufgrund ihrer hohen Porosität und Porentiefe eine große topologische Fläche, um mit den Netzwerken ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)],^[97] ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**)^[101] und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**)^[102] wechselwirken und so als Ankersubstrat fungieren zu können. Durch die Verwendung der dichten Netzwerke ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)]^[97] sollte auch überprüft werden, ob die Vorstrukturierung der AAO-Trägermaterialien den Netzwerken eine externe Porosität während der *in-situ*-Methode hinzufügt.

Die *in-situ*-Beschichtungsmethode von AAO-Trägern mit den Netzwerken ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)], ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) sowie ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) wurde gewählt, da es

fragwürdig war, ob eine bereits gebildete Netzwerkstruktur freie Koordinationsstellen für die Metallkationen zur Verfügung stellt, um an die AAO-Trägermaterialien anzubinden. Die Grundlage der *in-situ*-Beschichtungsmethode bildete daher die solvensfreie Schmelzsynthese, da so zum einen die Netzwerkbildung und die Beschichtung simultan erfolgen können und zum anderen eine große Kontaktfläche zwischen Träger und Gerüstverbindung möglich ist, um Beschichtungen mit hohem Bedeckungsgrad zu erreichen. Aufgrund der Oxophilie aller eingesetzten Metalle war eine Anbindung an die AAO-Träger mit den Al-OH- und Al-O⁻-Gruppen auf den Oberflächen der Poren wahrscheinlich, zumal die Netzwerkbildung auf einer weniger präferierten Stickstoffkoordination beruht.

Die entstandenen Filme wiesen die jeweils charakteristischen Photolumineszenz- sowie die strukturellen Eigenschaften der zugrunde liegenden Bulkverbindungen ${}^3\text{[Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $x = 0,5$ (**1b**)], ${}^3\text{[Tb(Im)}_3]$ (**3**) sowie ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) auf.

Im Fall von ${}^3\text{[Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ (mit $x = 0 - 1$) konnte die *in-situ*-Beschichtung auf zwei Wegen realisiert werden: zum einen durch die *in-situ*-Beschichtung durch Schmelzsynthese^[157] und zum anderen durch eine tieftemperatur- und elektridinduzierte Vororganisation der Metalle mit nachfolgender Schmelzsynthese.^[158] Durch den Einsatz der Elektride konnten außergewöhnliche, Barytosen-analoge Kristallite während der Schichtbildung von ${}^3\text{[Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) auf AAO-Trägern beobachtet werden. Die *in-situ*-Beschichtung durch Schmelzsynthese von ${}^3\text{[Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $0,5$ (**1b**)] lieferte innerhalb kurzer Zeit (1 - 48 h) Schichtdicken von wenigen Nanometern bis mehreren Mikrometern.^[157-158] Die zwei MOF-Systeme ${}^3\text{[Tb(Im)}_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) konnten ebenfalls unter Eigenschaftserhalt erfolgreich durch die neue *in-situ*-Beschichtungsmethode auf AAO-Träger aufgebracht werden.^[158] Vergleichbar dicke Schichten wie von ${}^3\text{[Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $0,5$ (**1b**)] auf AAO-Trägern konnten für die MOFs ${}^3\text{[Tb(Im)}_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) nur durch erheblich längere Temperzeiten (bis 408 h) erreicht werden. Für die Abscheidung der beiden MOF-Systeme **3** und **4** auf den AAO-Trägern konnte zudem ein CVD-Prozess (*chemical vapor deposition*) durch eine spezielle Synthesestrategie und anschließender REM/EDX-Analytik nachgewiesen werden.^[158]

Wie bereits erwähnt ist die Zahl der Anwendungen von CVD- und PVD-Methoden durch den niedrigen Dampfdruck von Festkörperstrukturen sowie durch die oftmals geringe thermische Stabilität von Gerüstverbindungen für diese Klasse an Materialien limitiert. Mit der gepul-

ten Laserstrahlabscheidung (*pulsed-laser-deposition*, PLD) - als eine PVD-Methode - können über individuell einstellbare Parameter wie Wellenlänge, Laserleistung, Pulsdauer und Wiederholungsrate jedoch Beschichtungen aus Festkörper- und Gerüstverbindungen hergestellt werden, da im Gegensatz zu thermischen Verfahren der Energietransfer auf das jeweilige zu beschichtende Material eingestellt werden kann.^[53] Mit der intensiv lumineszierenden (Quantenausbeute > 60%) und thermisch sehr stabilen, dichten Gerüstverbindung ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ (**2**)^[97] bot sich ein Modellsystem, um im Rahmen dieser Arbeit die generelle Eignung einer neuen Femtopuls-Laserstrahlabscheidungsmethode (*femto-pulsed-laser-deposition*, Femto-PLD) zur Erzeugung von dünnen Filmen aus Koordinationspolymeren zu untersuchen. Diese Fragestellung wurde in einer Kooperation zwischen *Dr. Dieter Fischer* und *Prof. Dr. Martin Jansen*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart und *Dipl.-Chem. Larissa V. Meyer* und *Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum*, Universität Würzburg, untersucht. Die Ergebnisse dieser Kooperation sind im Folgenden kurz zusammengefasst und werden in dem folgenden Kapitel 3.1.4 detailliert besprochen.

Durch die neue Femto-PLD-Methode konnten polykristalline, lumineszierende Filme des Koordinationspolymers ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ (**2**) auf (0001)-Saphirsubstraten abgeschieden werden. Die Schichtdicke sowie die abgeschiedene Materialmenge der erhaltenen Filme kann je nach verwendeter Laserleistung und Prozessdauer eingestellt werden. Die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften des Bulkmaterials blieben in den Filmen erhalten.

Die Filme wiesen zudem eine schaltbare Transparenz unter Einbezug der intrinsischen Photolumineszenz der Verbindung ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ (**2**) auf. Unter sichtbarem Licht sind Filme mit Schichtdicken von 100 - 150 μm transparent, unter UV-Licht lassen sie sich intransparent schalten. Die optische Schaltbarkeit der Filme wird durch die Kombination von Emission und Reflektion des einfallenden sowie emittierenden Lichtes an der Partikeloberfläche der Filme erreicht.

Die Charakterisierung der Filme erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS)^{1*}, Photolumineszenzspektroskopie (PL), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Raman-Spektroskopie* und energiedispersive Röntgenfluoreszenz (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). Mittels

¹ die mit * markierten Analytikmethoden wurden im MPI für Festkörperforschung Stuttgart durchgeführt und die Ergebnisse derselben wurden der Verfasserin dieser Arbeit dankenswerter Weise von *Dr. Fischer* zur Verfügung gestellt.

Massenspektrometrie in Kombination mit MALDI-TOF* (*matrix-assisted laser desorption/ionization, time-of-flight mass spectroscopy*) erfolgte eine Untersuchung der Gasphasenspezies.

Nach dem bisherigen Kenntnisstand ist dies das erste Beispiel, bei dem mithilfe eines Ultrakurzpulslasers Filme aus Koordinationspolymeren oder Netzwerkverbindungen hergestellt werden konnten. Des Weiteren ist die neue PLD-Methode der erste kontrollierte PVD-Prozess für derartige lumineszierende Substanzen.

Der Begriff der sogenannten „smarten“ Filme, die sich auf Glasbeschichtungen zwischen transparent und intransparent schalten lassen, wurde bisher auf Systeme angewendet, die sich durch eine regulierte Spannung schalten lassen.^[165] Ein Transparenzwechsel hervorgerufen durch Photonen wie in den beschriebenen Filmen aus ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) und ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]/\text{C}$ auf Saphirsubstraten war bisher ein seltenes Charakteristikum von beispielsweise Polyoxometallaten.^[166-167] Damit stellt die in diesem Kapitel beschriebene Herstellung von „optisch smarten“ Filmen variabler Schichtdicke aus der dichten Gerüstverbindung ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) ein Novum dar.^[168-169] Ebenso konnte gezeigt werden, dass sich die neue Femto-PLD-Methode als attraktives Verfahren eignet, um anorganisch-organische Hybridmaterialien über die Gasphase abzuscheiden, wenn konventionelle Methoden keinen Erfolg haben.

3.1.1 *In-situ*-Beschichtungen von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) durch Schmelzsynthese

Die Mischkristalle ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $0,5$ (**1b**)] konnten mittels der *in-situ*-Beschichtung durch Schmelzsynthese auf AAO-Trägern abgeschieden werden.^[157] Durch die große Kontaktfläche zwischen Trägern und den sich *in-situ* bildenden Polymeren konnten Filme mit Schichtdicken von wenigen Nanometern bis mehreren Mikrometern erreicht werden. Eine genaue Beschreibung zur Durchführung der Beschichtungsexperimente ist in Anhang 1 zu finden.

Da sich auf der Trägeroberfläche Al-OH- und Al-O⁻-Gruppen befinden^[161-164] war eine Anbindung an die AAO-Träger aufgrund der Oxophilie von Strontium und Europium wahrscheinlich, wobei die Netzwerkbildung zudem auf einer weniger präferierten Stickstoffkoordination beruht. Nach der Koordination der Metallkationen an die Trägeroberfläche ist eine Koordination des anionischen Liganden Imidazolats Im⁻ wahrscheinlich. Daran koordinieren die nächsten Metallkationen, und so wird sukzessive die dreidimensionale Struktur des Netzwerkes

${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $0,5$ (**1b**)] auf den AAO-Trägern ausgebildet; anhand von Abbildung 3.1-1 soll die Bildung der Schichten schematisch dargestellt werden.

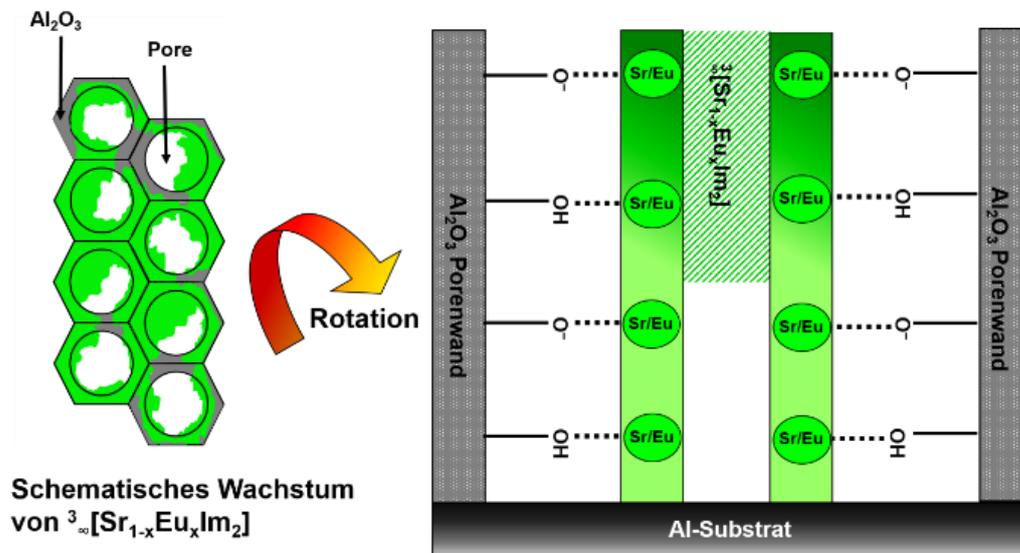


Abb. 3.1-1: Schematisches Wachstum von ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) auf AAO-Trägern: Initiales Wachstum innerhalb und auf den Porenkanälen (links); Wechselwirkung zwischen den Metallkationen des Netzwerkes und den funktionellen Gruppen der AAO-Porenwände. Abbildung in Anlehnung an Referenz [157].

Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen konnte die Anbindung des Netzwerkes ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [mit $x = 0,05$ (**1a**), $0,5$ (**1b**)] an die AAO-Träger in Anlehnung an Abbildung 3.1-1 bestätigt werden. Die REM-Aufnahmen a - d aus Abbildung 3.1-2 zeigen die schrittweise Bildung einer mehreren μm dicken Schicht.

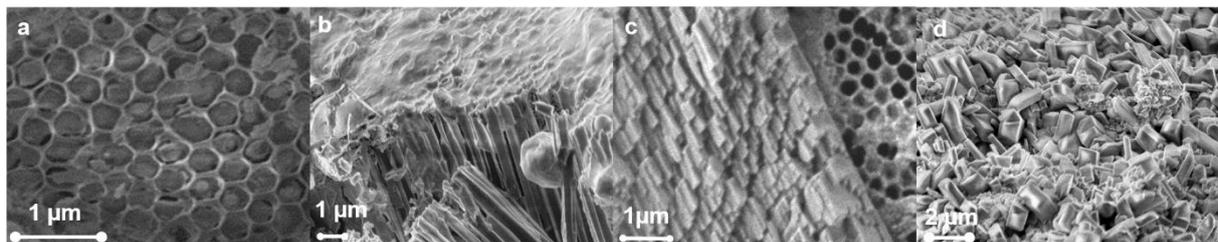


Abb. 3.1-2: a) Frühes Wachstumsstadium von ${}^3[\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}(\text{Im})_2]$ (**1b**) innerhalb der Nanoporen; b) Bildung einer geschlossenen, strukturierten Schicht; c) Bildung einer kristallinen Schicht mit zunehmender Schichtdicke; d) dicke, kristalline Schicht von ${}^3[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ (**1a**). Untersucht wurde jeweils ein beschichteter 400/100-AAO-Träger. Abbildung in Anlehnung an Referenz [157].

Anhand Abbildung 3.1-2a ist erkennbar, dass das Wachstum der Schicht von ${}^3[\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}(\text{Im})_2]$ (**1b**) in den Porenkanälen beginnt und zu einer kompletten Füllung der Porenkanäle führt.

Um diese Tatsache zu untermauern und die Zusammensetzungen der Schicht auf den AAO-Trägern nachweisen zu können, wurden kombinierte REM/EDX-Untersuchungen an beschichteten AAO-Trägern vorgenommen, die ein initiales Stadium der Beschichtung aufwiesen; exemplarisch ist in Abbildung 3.1-3 die REM/EDX-Untersuchung für einen mit **1b** beschichteten Träger im initialen Wachstumsstadium gezeigt.

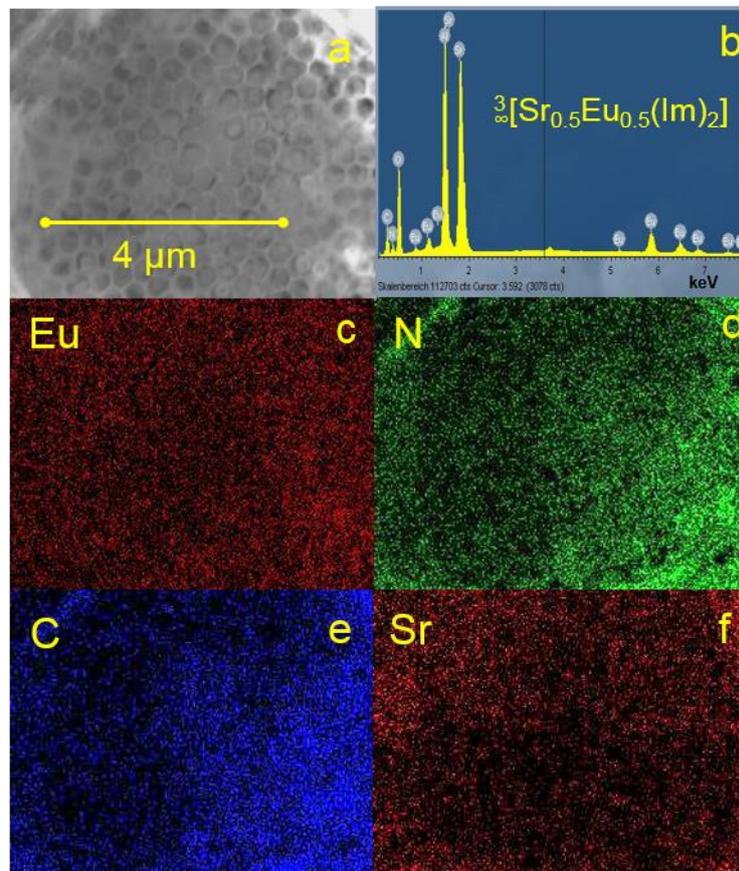


Abb. 3.1-3: a) REM-Aufnahme von initialem Wachstum von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{Im})_2]$ (**1b**); b) EDX-Spektrum des Ausschnittes in a); c) - f) korrespondierende Elementverteilungsbilder der Elemente Eu, N, C und Sr. Abbildung in Anlehnung an Referenz [157].

Sowohl in den Elementverteilungsbildern als auch in dem zugehörigen EDX-Spektrum finden sich alle Elemente des Netzwerks ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{Im})_2]$ (**1b**) wieder und stützen daher die Annahme des Wachstumsbeginns in den Porenkanälen.

Weiteres Wachstum bildet eine geschlossene, strukturierte Oberfläche von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $0,5$ (**1b**)] (Abb. 3.1-2b), die anschließend durch terrassenartige Kristallplättchen mit einer Schichtdicke von 200-500 nm überwachsen wird (Abb. 3.1-2c). Dieser plättchenartige Kristallhabitus entspricht nicht dem des Bulkmaterials,^[97] wodurch ein Einfluss der AAO-Träger abgeleitet werden kann. Wird das Wachstum noch weiter vorangetrieben,

scheiden sich weitere Mengen an lumineszierendem Netzwerk ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) (**1a, b**) ab (Abb. 3.1-2d). Die strukturierte Oberfläche der AAO-Träger ist nicht mehr vorhanden und ein Nutzen dieser Strukturierung in diesen Stadien des Wachstums ist folglich nicht mehr möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Trägersysteme mit Porengrößen < 300 nm untersucht, jedoch wurden die kleineren Poren durch die Netzwerkbildung rasch überwachsen, wodurch die Vorstrukturierung der Poren nicht mehr zu erkennen war.

Um die Schichtbildung und -dicke besser kontrollieren zu können, wurden zeitabhängige Experimente der *in-situ*-Beschichtung ausgeführt (siehe dazu Anhang 1). Hierzu wurden jeweils drei unterschiedlich lange Temperzeiten während der *in-situ*-Beschichtung von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) gewählt, da eine längere Temperzeit und somit eine größer Zeitspanne zur Abscheidung als Ursache für einen höheren Bedeckungsgrad angesehen wurde. In Abbildung 3.1-4 sind die zugehörigen REM-Aufnahmen der einzelnen Temperzeiten von einer, 12, sowie 48 Stunden gezeigt.

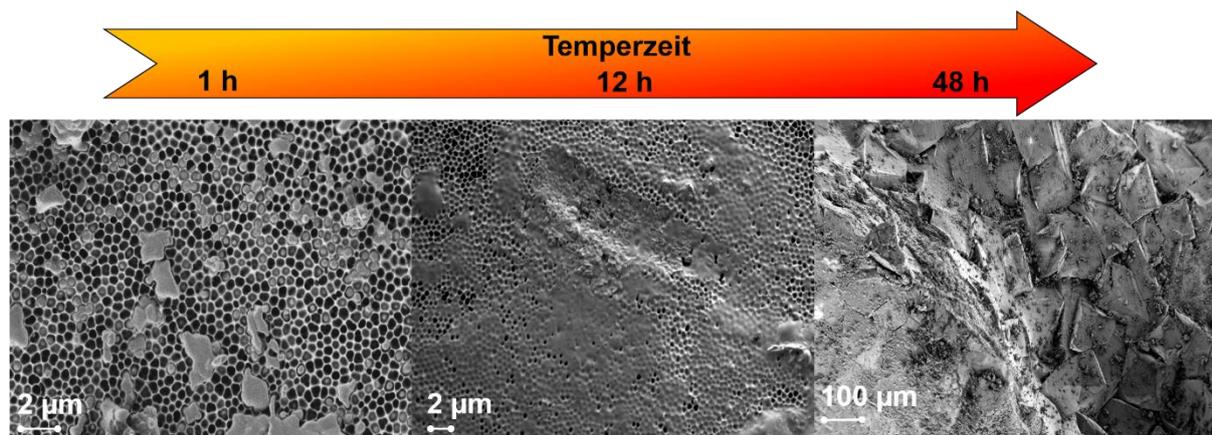


Abb. 3.1-4: REM-Aufnahme der *in-situ*-Beschichtung von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ nach einer Stunde Temperzeit (links), nach 12 Stunden Temperzeit (mittig) und nach 48 Stunden Temperzeit (rechts). Untersucht wurde jeweils ein 400/100-AAO-Träger. Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

Durch die REM-Aufnahme nach einer Stunde Temperzeit wird das beginnende Wachstum in den Porenmündern (Abb. 3.1-4, a) bestätigt. Des Weiteren finden sich bereits nach einer Stunde Temperzeit Bereiche, die ein Überwachsen der Poren aufweisen. Nach 12 Stunden Temperzeit ist der Bedeckungsgrad nahezu vollständig, es finden sich kaum noch nicht gefüllte Poren. Es ist bereits ersichtlich, dass die Strukturierung der AAO-Träger nur noch wenig erkennbar ist (Abb. 3.1-4, b). Nach 48 Stunden ist der Bedeckungsgrad von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) auf den eingesetzten 400/100-AAO-Träger so hoch, dass die Vor-

strukturierung sowie die Poren nicht mehr zu erkennen sind (Abb. 3.1-4, c). Um die Strukturierung der AAO-Träger noch nutzen zu können, sind vermutlich Temperzeiten von max. 16 Stunden anzuwenden.

Um den Eigenschaftserhalt der beschichteten Träger nachzuweisen, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an diesen vorgenommen. In Abbildung 3.1-5 ist exemplarisch der Vergleich der Pulverdiffraktogramme eines mit von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) beschichteten 400/100-AAO-Trägers und der zugehörigen Bulksubstanz nach 48 Stunden Temperzeit dargestellt. Die beiden Diffraktogramme stimmen in ihren Reflexpositionen und -intensitäten überein, daher ist davon auszugehen, dass **1a** erfolgreich unter Beibehaltung der Bulkstruktur auf AAO-Träger aufgebracht werden kann.

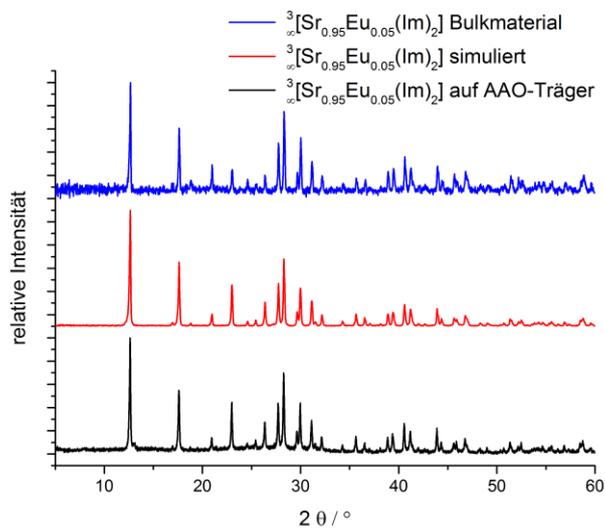


Abb. 3.1-5: Vergleich der Pulverdiffraktogramme eines mit ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) beschichteten 400/100-AAO-Trägers ohne Al-Rückgrat (blau), der zugehörigen Bulksubstanz (rot) nach 48 Stunden Temperzeit sowie des simulierten Pulverdiffraktogramms von **1a** aus einer Rietveldverfeinerung. Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

Die erhaltenen Beschichtungen der Mischkristalle ${}^3\text{[Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0,05$ (**1a**), $0,5$ (**1b**)] auf AAO-Träger wiesen eine intensive Lumineszenz auf. In Abbildung 3.1-6 ist ein beschichteter 300/100-AAO-Träger gezeigt.

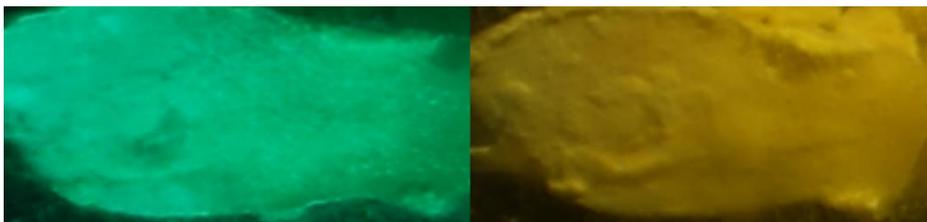


Abb. 3.1-6: Mit ${}^3\text{[Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{Im})_2]$ beschichteter 300/100-AAO-Träger unter UV-Licht (links, $\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$) und unter künstlichem Licht (rechts) bei 20-facher Vergrößerung.

Um einen weiteren Beweis des Eigenschaftserhalts von den beschichteten Trägern zu erhalten, wurden sowohl die beschichteten Träger als auch das zugehörige Bulkmaterial photolumineszenzspektroskopisch untersucht. Aufgrund der *d*-Orbitalbeteiligung kann die Photolumineszenz der Mischkristalle ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) als *fingerprint*-Methode dienen, um eine Änderung der Umgebung aufgrund des Beschichtungsvorganges aufzuzeigen; genaueres findet sich dazu in Kap. 2.4.

Exemplarisch soll anhand von Abbildung 3.1-7 gezeigt werden, dass sowohl die Anregungs- als auch die Emissionsspektren von beschichteten Trägern und Bulkmaterialien in Verlauf und Form der Banden nahezu vollständig übereinstimmen; weitere Spektren finden sich in Anhang 4.

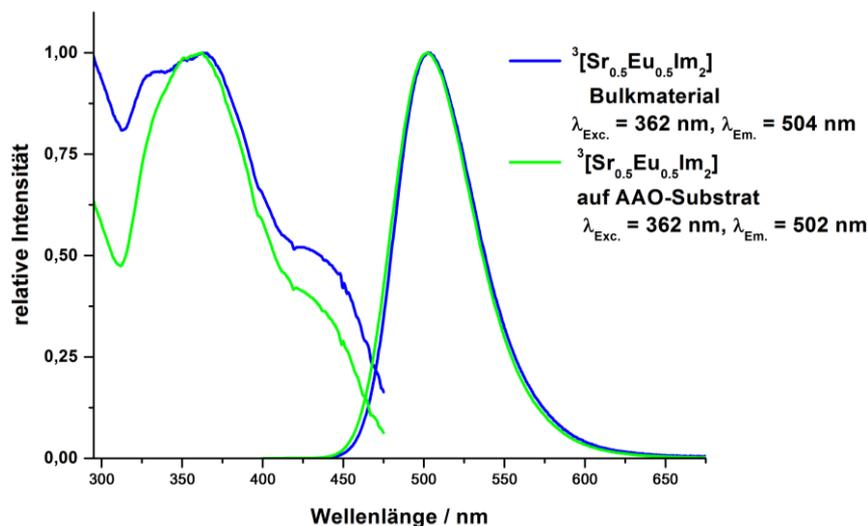


Abb. 3.1-7: Vergleich der normierten Anregungs- sowie Emissionsspektren der Bulksubstanz ${}^3[\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{Im})_2]$ (**1b**) (blau) sowie eines mit ${}^3[\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{Im})_2]$ (**1b**) beschichteten 400/100-AAO-Trägers (grün). Abbildung in Anlehnung an Referenz [157].

Durch die erläuterten beschriebenen Beschichtungsexperimente konnte somit gezeigt werden, dass die Netzwerke ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) mittels der *in-situ*-Beschichtungsmethode unter Eigenschaftserhalt durch Schmelzsynthese auf AAO-Trägern aufgebracht werden können.

3.1.2 *In-situ*-Beschichtungen von ${}^3\infty[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ durch elektridinduzierte Schmelzsynthese

Die *in-situ*-Beschichtungen von ${}^3\infty[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [mit $x = 0 - 1$ und mit $x = 0$ (**1**), 0,05 (**1a**), 0,5 (**1b**)] auf AAO-Trägern wurden neben der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Schmelzsynthese auch durch eine tieftemperatur- und elektridinduzierte Vorgehensweise erfolgreich dargestellt.^[157-158] Besonderes Augenmerk lag in diesem Kapitel auf einem eingesetzten Sr/Eu-Verhältnis von 95/5 in den Mischkristallen ${}^3\infty[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), da diese mit Quantenausbeuten von bis zu 93% die bisher höchsten Werte für MOFs oder Koordinationspolymere aufweist.^[158]

Zunächst erfolgte in den *in-situ*-Beschichtungsexperimenten in diesem Kapitel eine elektridinduzierte Vororganisation der Metalle Sr und Eu. Beide Metalle lösen sich in flüssigem Ammoniak unter Elektridbildung,^[112, 170] wodurch eine Homogenisierung auf atomarer Ebene möglich ist, wie es für die Bulkmaterialien ${}^3\infty[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) bereits gezeigt werden konnte.^[97] Eine genaue Beschreibung zur Durchführung der Beschichtungsexperimente ist in Anhang 1 zu finden.

Da die für solvatisierte Elektronen charakteristische tiefdunkelblaue Farbe während der elektridinduzierten *in-situ*-Beschichtung trotz der Al-OH- sowie Al-O⁻-Gruppen auf den Trägeroberflächen^[161-164] beobachtet werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die solvatisierten Elektronen Al-OH-Gruppen zu Wasserstoff reduzieren, wodurch eine stärkere Anbindung zwischen den Metallkationen in ${}^3\infty[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) und den nun vorliegenden Al-O⁻-Gruppen auf den AAO-Trägeroberflächen möglich ist.

Wie in den Beschichtungsexperimenten des vorangegangenen Kapitels konnte bei Porengrößen von < 300 nm der AAO-Träger ein rasches Überwachsen und ein damit einhergehender Verlust der Vorstrukturierung beobachtet werden.

Anhand der REM-Untersuchungen aus Abbildung 3.1-8 ist ersichtlich, dass der initiale Wachstumsprozess im Gegensatz zu den *in-situ*-Beschichtungen durch Schmelzsynthese (Kap. 3.1.1) nicht in den Porenkanälen, sondern auf den Porenmündern beginnt (Abb. 3.1-8a).

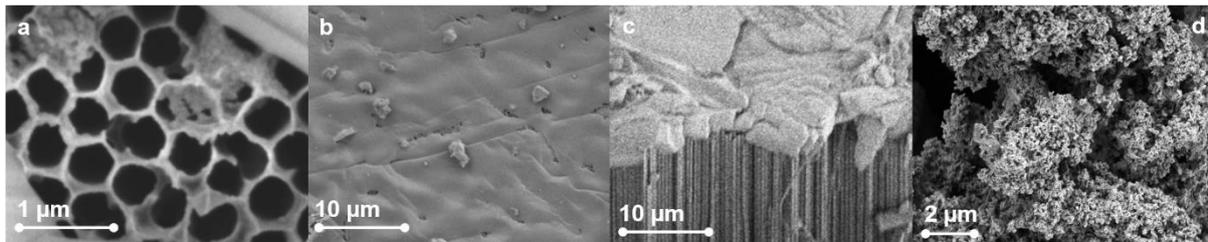


Abb. 3.1-8: a) Beginnendes Wachstum von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) innerhalb der Nanoporen; b) Bildung einer geschlossenen Schicht; c) Bildung einer kristallinen Schicht mit zunehmender Schichtdicke; d) dicke, kristalline Schicht von **1a**. Untersucht wurde jeweils ein 400/100-AAO-Träger. Abbildung in Anlehnung an Referenz [157].

Unterschiedliche Oberflächenpotentiale können für dieses unterschiedliche Verhalten ausschlaggebend sein, da durch die Anwesenheit der Elektride eine negativ geladene Substratoberfläche wahrscheinlich ist. Jedoch ist wie bei den *in-situ*-Beschichtungen durch Schmelzsynthese die Bildung einer geschlossenen Schicht von **1a** mit dem Überwachsen der Poren verbunden (Abb. 3.1-8b); weiteres Wachstum der Schicht führte zu kristallinen Filmen von 2 - 5 μm Schichtdicke (Abb. 3.1-8c, d).

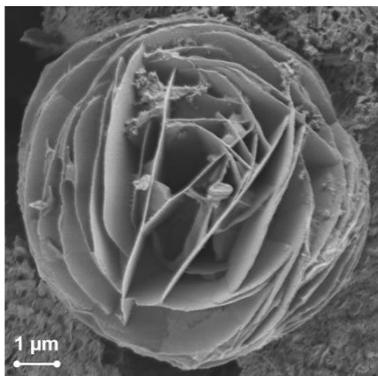


Abb. 3.1-9: Barytosen-analoger Kristall von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ durch elektridinduzierte Synthese auf 400/100-AAO-Träger.

Des Weiteren zeigten REM-Untersuchungen reproduzierbar ungewöhnlich geformte Kristallite (Abb. 3.1-9), die einen Durchmesser von 8 - 15 μm aufwiesen und nur auf den AAO-Trägermaterialien nach den elektridinduzierten *in-situ*-Beschichtungen gefunden werden konnten und in keinem der zugehörigen Bulkmaterialien.

Der Habitus der beobachteten Kristallite ist der in der Natur vorkommenden und als „Barytosen“ (Wüstenrose, Sandrose) bezeichneten Kristallform des Baryts $[\text{Ba}(\text{SO}_4)]$ sehr ähnlich. Die natürlichen Vorkommen der Barytosen beschränken sich normalerweise auf Wüsten (Nordamerika, Nordafrika, Mexiko) oder generell auf sehr trockene Regionen.^[171] Die Bildung

der Sandrosen ist das Resultat einer sehr raschen Verdampfung von Oberflächenwasser, die die Förderung von Grundwasser durch Kapillarkräfte nach sich zieht. Im Wasser gelöste Salze kristallisieren dadurch aus und interagieren mit den umgebenden Sandkörnern und bilden dadurch die blattartigen Strukturen aus.^[171] Dieser natürliche Bildungsprozess kann auf die Bildung der Barytosen-analogen Kristallite unter den Bedingungen der elektridinduzierten

Schmelzsynthese übertragen werden, da das rasche Verdampfen des Ammoniaks und die Kapillarkräfte der Nanoporen ähnliche Bedingungen schaffen können, wie sie für die Barytosenbildung natürlicherweise vorherrschen.

Die initialen Kristallisationsprozesse des Netzwerkes ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) in Form der Barytosen-analogen Kristallite auf den Schnittpunkten der Kanäle der AAO-Membranen soll anhand von Abbildung 3.1-10 schematisch gezeigt werden.

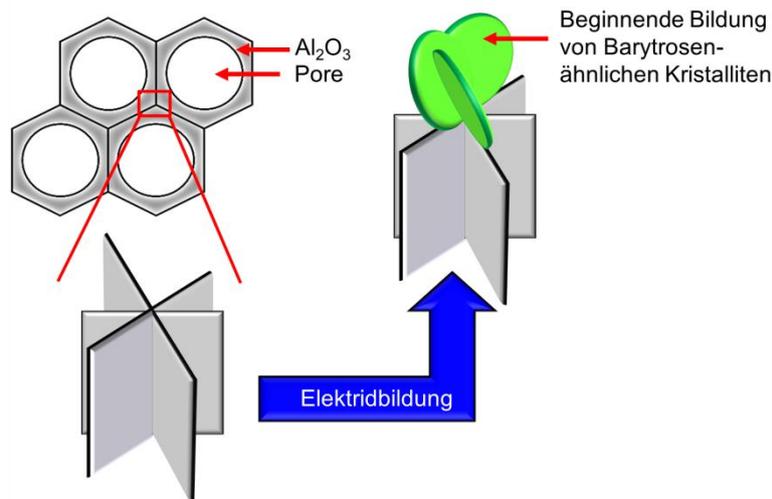


Abb. 3.1-10: Schematische Bildung der Barytosen-analogen Kristallite von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ auf AAO-Trägern: das initiale Wachstum beginnt an den Schnittpunkten der Porenwände begünstigt durch das rasche Verdampfen von NH_3 . Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

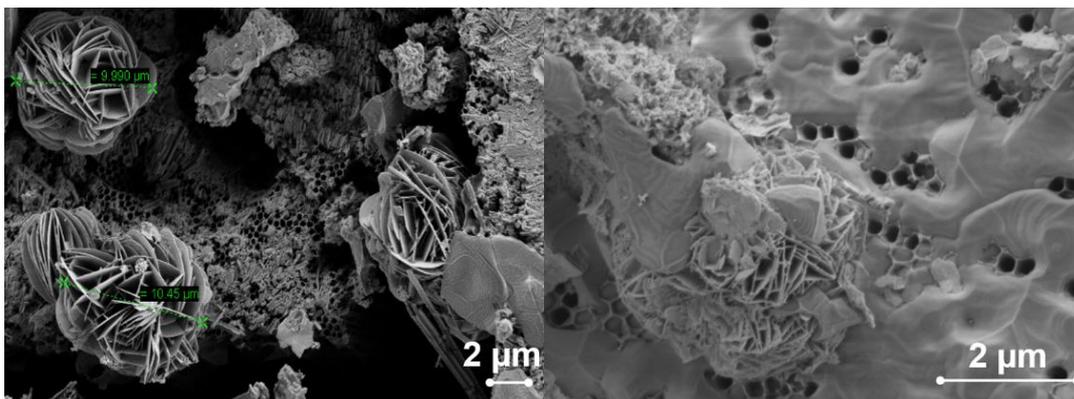


Abb. 3.1-11: Barytosen-analoge Kristallite von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (links) und das Wachstum einer geschlossenen Schicht durch die elektridinduzierte Schmelzsynthese (rechts). Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

In Abbildung 3.1-11 (rechts) ist erkennbar, dass die Bildung einer geschlossenen Schicht neben dem Überwachsen der Porenöffnungen auch zum Überwachsen der ungewöhnlichen Kristallanordnungen führt. Bei höherem Bedeckungsgrad und höherer Schichtdicke (vergleiche Abb. 3.1-8 b - d) konnten keine Barytosen-analogenen Kristalle mehr gefunden werden.

Im Gegensatz zu den *in-situ*-Beschichtungen durch Schmelzsynthese, bei denen zunächst ein Wachstum in den Aperturen der Poren gezeigt werden konnte, fungieren die konkaven Porenwände der Makroporenapertur als Ankerpunkte für die Metallkationen Sr^{2+} und Eu^{2+} und bilden somit eine kleine Anzahl von Kristallisationskeimen für die Barytosen.

Um die Zusammensetzung der Schicht auf den AAO-Trägern bestimmen zu können, wurden kombinierte REM/EDX-Untersuchungen an beschichteten Trägern aus der elektridinduzierten *in-situ*-Beschichtung vorgenommen (Abb. 3.1-12).

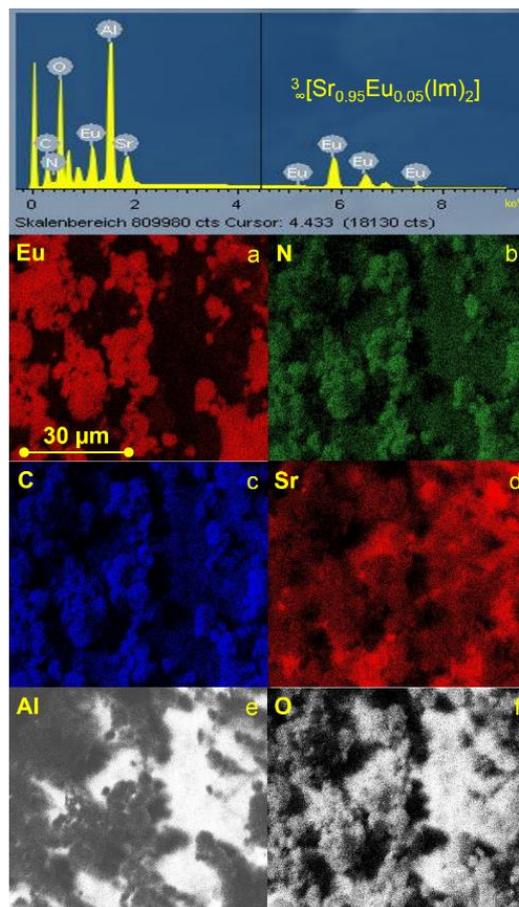


Abb. 3.1-12: a) REM-Aufnahme eines mit $3_{\infty}[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ beschichteten AAO-Trägers mittels elektridinduzierter Schmelzsynthese in flüssigem Ammoniak; b) EDX-Spektrum des Ausschnittes in a); c) - f) korrespondierende Elementverteilungsbilder der Elemente Eu, N, C, Sr sowie den Trägerelementen Al und O. Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

Im Vergleich zu den Beschichtungsexperimenten aus der Schmelze, die eine homogene Verteilung der Elemente aufwiesen (Kap. 3.1.1), zeigten die elektridinduzierten Beschichtungen wider Erwarten keine homogene Verteilung von Sr und Eu (Abb. 3.1-12), wohingegen in den Bulkmaterialien eine homogene Verteilung der beiden Metalle zu finden ist. Die Ergebnisse der durch EDX bestimmten Elementverteilungsbilder sind in Anhang 5 zu finden.

Zur Klärung der Unterschiede in den Verteilungen der beiden Metalle Sr und Eu in den elektridinduzierten Beschichtungen und den zugehörigen Bulkmaterialien von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) wurden orts aufgelöste EDX-Untersuchungen an verschiedenen Bereichen des Trägers und des Bulkmaterials durchgeführt.

Eine Gegenüberstellung der orts aufgelösten EDX-Untersuchungen zwischen beschichtetem Träger beziehungsweise Barytosen-analogen Kristallen und korrespondierendem Bulkmaterial aus der elektridinduzierten Synthese ist in Tabelle 3.1-1 gegeben, die zugehörigen EDX-Spektren sowie die REM-Bilder der untersuchten Bereiche befinden sich in Anhang 5.

Tab.3.1-1: Vergleich der orts aufgelösten EDX-Untersuchungen zwischen beschichtetem Träger/Barytosen-analogen Kristalliten und zugehörigem Bulkmaterial ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$.

Orts aufgelöste EDX-Untersuchungen der Barytosen-analogen Kristallite durch die elektridinduzierte Schmelzsynthese	
Untersuchter Bereich	Verhältnis Sr/Eu in Atom%
Punkt 1	17,41/82,59
Punkt 2	10,12/89,88
Punkt 3	9,84/90,16
Punkt 4	35,77/64,23
Punkt 5	23,56/76,44
Punkt 6	18,85/81,15
Orts aufgelöste EDX-Untersuchungen des zugehörigen Bulkmaterials ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (1a)	
Untersuchter Bereich	Verhältnis Sr/Eu in Atom%
Punkt 7	96,21 / 3,79
Punkt 8	97,03/2,97

Anhand der Ergebnisse der orts aufgelösten EDX-Untersuchungen an beschichteten Trägern aus Tabelle 3.1-1 ist ersichtlich, dass das Verhältnis Sr/Eu in den Punkten 1 - 6 aus den elektridinduzierten Beschichtungen einen höheren Eu-Anteil als die Einwaage mit einem Verhältnis von Sr/Eu mit 95/5 aufweist, wobei die Barytosen-analogen Kristalle die höchsten Anteile an Europium aufweisen (Punkte 1 - 3). Der erhöhte Eu-Anteil in den Barytosen-analogen Kristallen scheint der Schlüssel für die nicht homogene Verteilung der beiden Metalle auf den AAO-Trägern zu sein, wenn die elektridinduzierte Schmelzsynthese Grundlage der *in-situ*-Beschichtungen ist. Wie bereits weiter vorne erwähnt, ist aufgrund der REM-Untersuchungen (vgl. Abbildung 3.1-10) anzunehmen, dass die Bildung der Barytosen-analogen Kristalle der initiale Schritt der Schichtbildung ist, da die ungewöhnliche Kristallform mit steigendem Bedeckungsgrad der AAO-Träger nicht mehr beobachtet werden konnte. Somit ist die Bildung der Barytosen-analogen Kristalle die Quelle für das im Vergleich zur Einwaage veränderte Verhältnis von Sr/Eu.

Im korrespondierenden Bulkmaterial findet sich in den untersuchten Bereichen (Punkte 7 und 8) das Verhältnis von Sr/Eu entsprechend der Einwaage in guter Näherung zu 95/5 wieder, wodurch die erwartete atomare Homogenisierung der beiden Metalle Sr und Eu durch die elektridinduzierte Schmelzsynthese erfolgreich war.

Um eine erfolgreiche Beschichtung von AAO-Trägern mit ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) durch elektridinduzierte Schmelzsynthese weiter analytisch zu stützen, wurden auch die lumineszierenden Eigenschaften der entstandenen Filme untersucht. Die Photolumineszenz der Mischkristalle ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) kann als *fingerprint*-Methode dienen, näheres dazu findet sich in Kap. 2.4. Die erhaltenen Filme weisen dieselben Lumineszenzeigenschaften wie die korrespondierenden Bulkmaterialien auf und somit kann auch hier von einer erfolgreichen *in-situ*-Beschichtung von AAO-Trägern mit **1a** durch elektridinduzierte Schmelzsynthese ausgegangen werden.

3.1.3 *In-situ*-Beschichtungen von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ durch Schmelzsynthese und CVD-Prozesse

Von den beiden MOF-Systemen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]^{[101]}$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}^{[102]}$ (**4**) konnten mittels der *in-situ*-Beschichtungsmethode durch Schmelzsynthese erfolgreich lumineszierende Filme auf AAO-Trägern abgeschieden werden.^[158] Aufgrund des ähnlichen Verhaltens beider MOFs **3** und **4** während der Beschichtungsexperimente, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse beider zusammengefasst. Eine genaue Beschreibung zur Durchführung der Beschichtungsexperimente ist in Anhang 1 zu finden.

Wie bereits in den beiden vorangegangenen Kapiteln (3.1.1 und 3.1.2) sollten die auf den Oberflächen der Nanoporen befindlichen Al-OH- und Al-O⁻-Gruppen^[161-164] aufgrund der Oxophilie der verwendeten Metalle Tb und Ce als Ankerpunkte fungieren und so ein Anbinden an die Substratoberflächen der AAO-Träger wahrscheinlich machen.

Im Gegensatz zu den Beschichtungsexperimenten mit den Mischkristallen ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) aus den vorangegangenen Kapiteln, zeigte sich das Wachstum der beiden MOF-Systeme ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) langsamer, wodurch die Untersuchung von Porengrößen von 40 - 400 nm der AAO-Träger möglich war, da das Überwachsen der Vorstrukturierung der Träger erst bei deutlich längeren Beschichtungszeiten einsetzte. Die Abscheidung der MOFs kann von verschiedenen Substratparametern wie dem Oberflächen-

potential der Porenwände, der Anzahl der Ankerpunkte und der Größe der Substratapertur abhängen.^[157-158]

Anhand von Abbildung 3.1-13 ist ersichtlich, dass das Wachstum der beiden MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) in den makroporösen Porenkanälen der Substratkanäle beginnt (Abb. 3.1-13a, c).

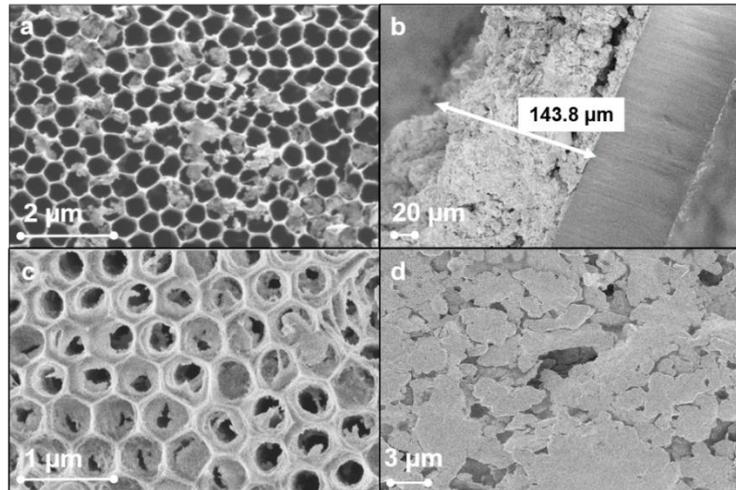


Abb. 3.1-13: a) Initiales Wachstum von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) in den Porenmündern auf 400/100-AAO-Träger; b) Wachstum einer dicken Schicht von **3** (143 μm) auf 40/100-AAO-Träger; c) initiales Wachstum von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) in den Porenmündern auf 300/100-AAO-Träger; d) kristalline, geschlossene Schicht von **4** auf 300/100-AAO-Träger aus der Schmelzsynthese. Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

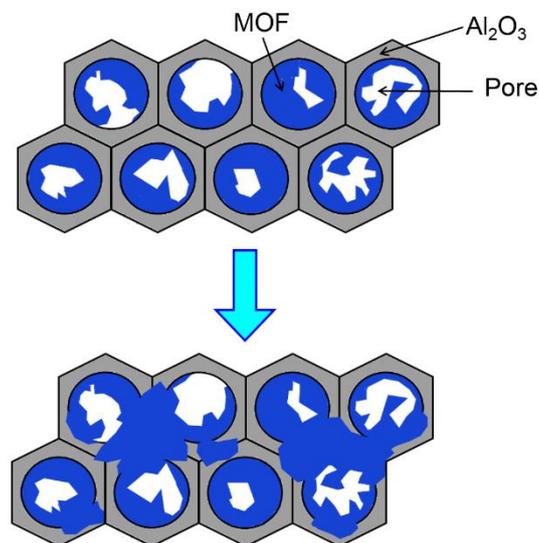


Abb. 3.1-14: Initiales Wachstum von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) an den Wänden der Porenkanäle durch die Schmelzsynthese (oben); Überwachsen der AAO-Porenmündern (unten). Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

Durch die Abscheidung von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) konnten strukturierte dünne Filme auf AAO-Trägern mit Aperturen von 300 - 400 nm generiert werden. Durch ein

stetiges Weiterwachsen der Schicht erfolgt die Bildung von geschlossenen Beschichtungen (Abb. 3.1-13 b, d sowie Abb. 3.1-14). Bei Aperturen von 40 - 180 nm kann die sofortige Bildung von geschlossenen Filmen mit kristallinen Abscheidungen beobachtet werden.

Eine Übertragung der Vorstrukturierung der AAO-Träger auf das jeweils aufwachsende MOF **3** oder **4** konnte nicht beobachtet werden, ebenso zeigte sich das Hinzufügen einer externen Porosität durch das Einwachsen der MOFs in das Porensystem der AAO-Träger unter diesen Bedingungen als nicht möglich.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen an beschichteten AAO-Trägern aus den Beschichtungsexperimenten von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH)]}\cdot\text{ImH}$ (**4**) bestätigen die Bildung von kristallinen Filmen, die weiterhin die bereits bekannten Festkörperstrukturen von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**2**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH)]}\cdot\text{ImH}$ (**3**) aufwiesen (vgl. dazu Abb.3.1-15 und 3.1-16). Ein Aufwachsen der beiden MOFs auf AAO-Träger ist daher unter Beibehaltung der strukturellen Eigenschaften möglich.

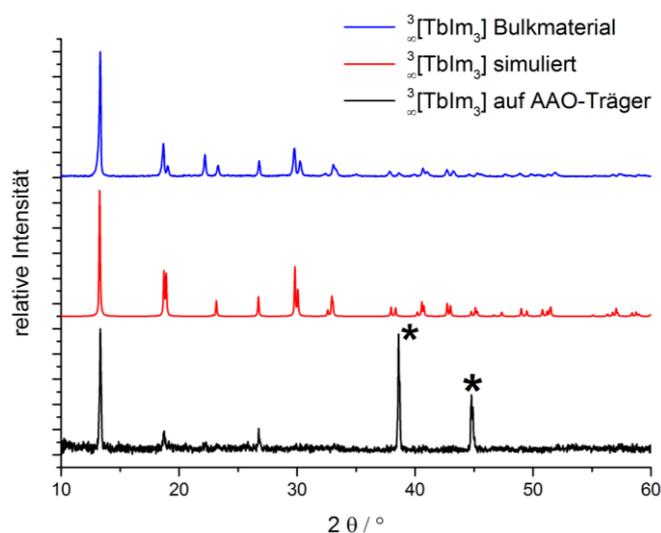


Abb. 3.1-15: Vergleich der Pulverdiffraktogramme eines mit ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) beschichteten 400/100-AAO-Trägers mit Al-Rückgrat (rot), der zugehörigen Bulksubstanz (schwarz) sowie eines aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramms von **3**. Die schwarzen Sterne kennzeichnen Al-Reflexe (pdf 00-001-1180) der Rückwand des verwendeten Trägers ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

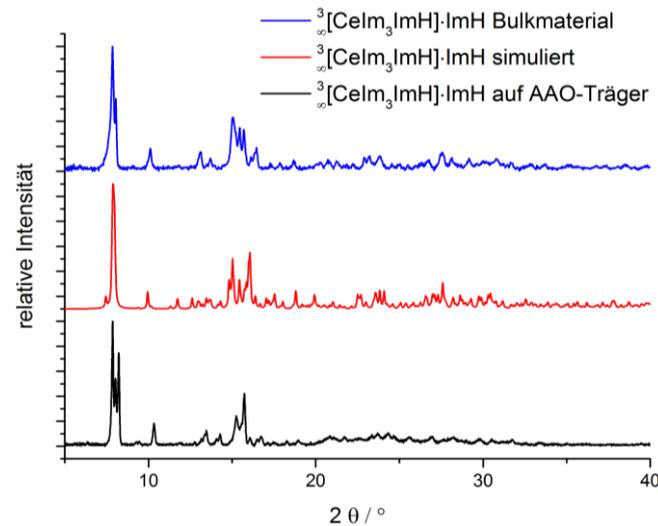


Abb. 3.1-16: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von aufgewachsenem ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) auf einem 400/100-AAO-Träger ohne Al-Rückgrat (rot), der zugehörigen Bulksubstanz (schwarz) sowie eines aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramm von **4**; für die pulverdiffraktometrische Untersuchung wurde aufgewachsenes Material vom Träger entnommen und präpariert ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

REM-Untersuchungen zeigten aber auch, dass die Abscheidung von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) auf AAO-Trägern unter gleichen Bedingungen im Vergleich zu ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) zu einer viel geringeren Menge an Material führt. Dies macht den Zugang zu dünneren Filmen von **4** im Vergleich zu **3** möglich.

Die mit ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) *in-situ*-beschichteten AAO-Träger weisen eine intensive Photolumineszenz durch Anregung mit UV-Licht auf (vgl. Abb. 3.1-17).

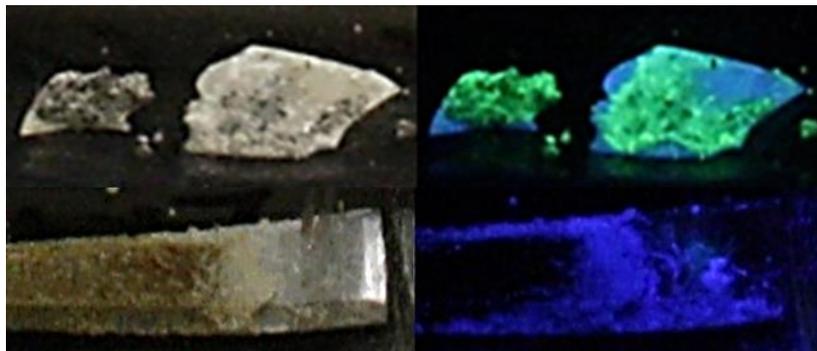


Abb. 3.1-17: Mit ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) beschichteter 300/100-AAO-Träger (ohne Al-Rückgrat) unter künstlichem Licht (oben links) und unter UV-Licht (oben rechts, $\lambda_{\text{Exc.}} = 302 \text{ nm}$) bei 10-facher Vergrößerung; mit ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) beschichteter 300/100-AAO-Träger (ohne Al-Rückgrat) unter künstlichem Licht (unten links) und unter UV-Licht (unten rechts, $\lambda_{\text{Exc.}} = 365 \text{ nm}$) bei fünffacher Vergrößerung. Die *in-situ*-Beschichtungen wurden jeweils während der Schmelzsynthese erreicht.

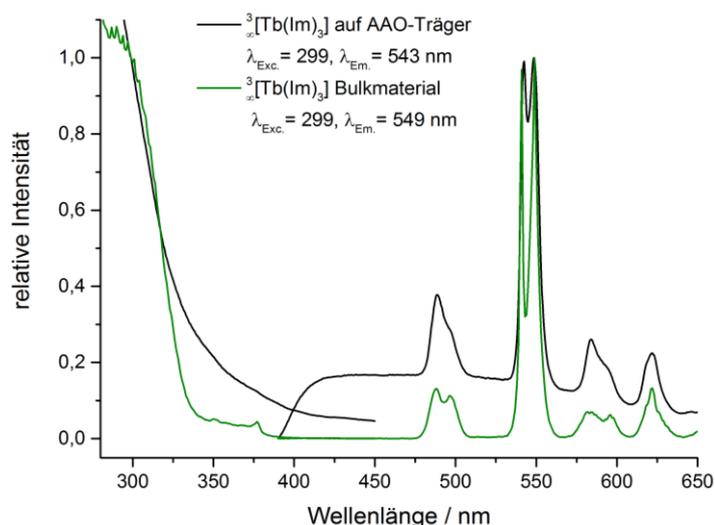


Abb. 3.1-18: Vergleich der normierten Anregungs- und Emissionsspektren der Bulksubstanz von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) (grün) mit einem beschichteten 400/100-AAO-Träger (schwarz). Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

Anhand von Abbildung 3.1-18 ist ersichtlich, dass sowohl Anregungs- und Emissionsspektren des beschichteten AAO-Trägers als auch des korrespondierenden Bulkmaterials ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) übereinstimmen. Beide Anregungsspektren zeigen die breite Anregungsbande des anionischen Linkers Im^- . Im Anregungsspektrum des Bulkmaterials finden sich zusätzlich intensitätsschwache, direkte Anregungen des Tb^{3+} . Aufgrund des Messaufbaus der Photolumineszenzspektroskopie im Falle der beschichteten Träger kann das Ausbleiben der direkten Anregung erklärt werden,^[101, 158] da durch die Schwierigkeit des exakten Einbringens des beschichteten Trägerbereiche in den Strahlengang der Anregungsquelle Reflexionseffekte entstehen können, die die Detektion des Spektrums erschweren. Die Emissionsspektren von beschichtetem Träger und Bulkmaterial zeigen die für dreiwertiges Terbium typischen, schmalbandigen intra-4f-4f-Übergänge zwischen dem angeregten ${}^5\text{D}_4$ -Zustand und ${}^7\text{F}_{6-0}$ -Niveaus des Tb^{3+} -Grundzustandes. Die Emission des Tb^{3+} wird hier durch einen Antenneneffekt des Im^- verstärkt, da der Ligand als *Sensitizer* für Tb^{3+} fungiert. Dadurch wird die schwache Lichtaufnahme der paritätsverbotenen intra-4f-Übergänge umgangen, so dass absolute Quantenausbeuten von 23% für ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) bestimmt werden konnten.^[158]

Auch wenn die 4f-4f-Übergänge des Tb^{3+} im Vergleich zu den 5d-4f- bzw. 4f-5d-Übergängen des Eu^{2+} und Ce^{3+} weniger von der chemischen Umgebung abhängig sind (vergleiche dazu Kapitel 2.4), kann durch die Übereinstimmung der Spektren von Bulkmaterial und beschichtetem AAO-Träger in Kombination mit den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie (Abbildung 3.1-15) von einer erfolgreichen *in-situ*-Beschichtung von AAO-Trägern mit dem MOF

$^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) ausgegangen werden, wobei die strukturellen und Materialeigenschaften des MOFs erhalten bleiben.

Anhand von Abbildung 3.1-19 ist ersichtlich, dass sowohl die Anregungs- als auch die Emissionsspektren des beschichteten Trägers und des korrespondierenden Bulkmaterials von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) nahezu perfekt übereinstimmen.

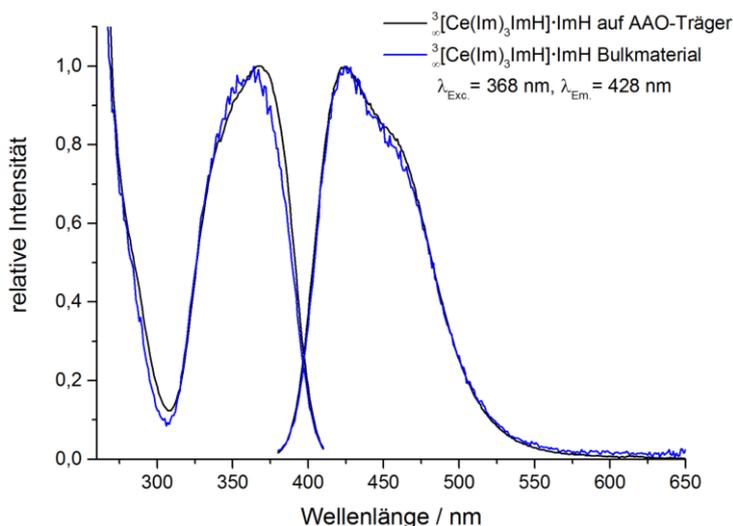


Abb. 3.1-19: Vergleich der normierten Anregungs- sowie Emissionsspektren der Bulksubstanz von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) (blau) mit einem beschichteten 400/100-AAO-Träger (schwarz). Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

Beide Anregungsspektren zeigen die direkte Anregung des Ce^{3+} basierend auf $4f$ - $5d$ -Übergängen sowie die ebenfalls breitbandige Emission des Ce^{3+} basierend auf den umgekehrten $5d$ - $4f$ -Übergängen. Da die Photolumineszenz des Ce^{3+} -Ions als *fingerprint*-Methode genutzt werden kann und weder eine nennenswerte Verschiebung in Anregungs- oder Emissionsmaxima noch eine Änderung der Halbwertsbreite auftritt, kann in Kombination mit den Ergebnissen der Pulverdifraktometrie (Abbildung 3.1-16) von einer erfolgreichen *in-situ*-Beschichtung von AAO-Trägern mit dem MOF $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) ausgegangen werden. Grundlegendes zur Photolumineszenz des Ce^{3+} -Ions findet sich in Kap. 2.4.

Reproduzierbar konnten weitere vereinzelte, lumineszierende Abscheidungen in den Beschichtungsexperimenten von $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) gefunden werden (Abb. 3.1-20 und 3.1-21)². Um eine mögliche chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD) als Ursache dieses niedrigen Bedeckungsgrades zu klären, wurde ein

² Anmerkung: Da die Kristallite elektronenoptisch auf der geschlossenen Rückseite des Trägers untersucht wurden, sind die Öffnungen der Poren (\varnothing 300 nm) nicht zu sehen.

experimenteller Aufbau der *in-situ*-Beschichtung gewählt, der es ermöglicht, einen AAO-Träger von geeigneter Größe ohne Kontakt zur Schmelze während der Reaktion in der Ampulle zu positionieren (Abb. 3.1-21 sowie Anhang 1).

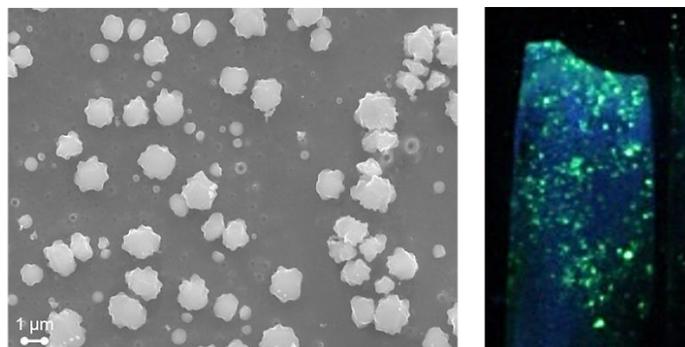


Abb. 20: REM-Aufnahme von vereinzelt, kristallinen Abscheidungen, die nach der *in-situ*-Beschichtung durch Schmelzsynthese von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) auf der geschlossenen Rückseite eines 300/100-AAO-Trägers beobachtet werden konnten (links); lumineszierende Abscheidungen von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ unter UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc.}} = 302 \text{ nm}$) auf einem 300/100-AAO-Träger mit niedrigem Bedeckungsgrad (rechts) bei 10-facher Vergrößerung.

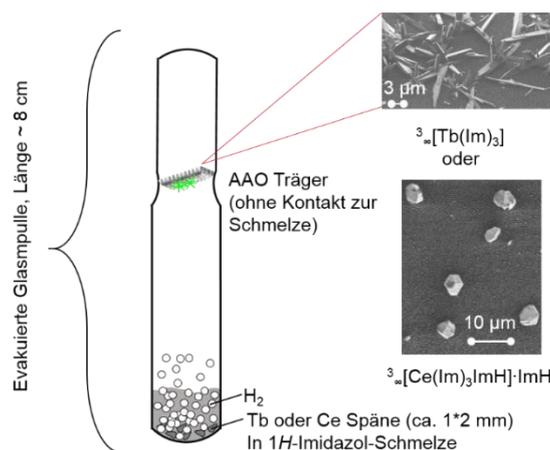


Abb. 3.1-21: Experimenteller Aufbau zur CV-Abscheidung von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH)]}\cdot\text{ImH}$ (**4**) auf AAO-Trägern ohne Kontakt der Träger zur Schmelze. Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

Durch den experimentellen Aufbau zur CV-Abscheidung von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH)]}\cdot\text{ImH}$ (**4**) konnten reproduzierbar vereinzelt, lumineszierende Abscheidungen erhalten werden, wodurch die These einer CVD-artigen Abscheidung untermauert wird.

Des Weiteren konnten kombinierte REM/EDX-Untersuchungen an den vereinzelt Partikeln vorgenommen werden, um eine Abscheidung des reinen Liganden 1H-Imidazol auf dem über der Schmelze positionierten AAO-Träger auszuschließen. Alle Elemente des jeweiligen MOF-Systems **3** beziehungsweise **4** konnten in den Abscheidungen detektiert werden.

Es sei hierbei angemerkt, dass Temperzeiten von 168 h (für **3**) bis zu 408 h (für **4**) notwendig waren, um eine geeignete Menge an Abscheidungen aus den CVD-

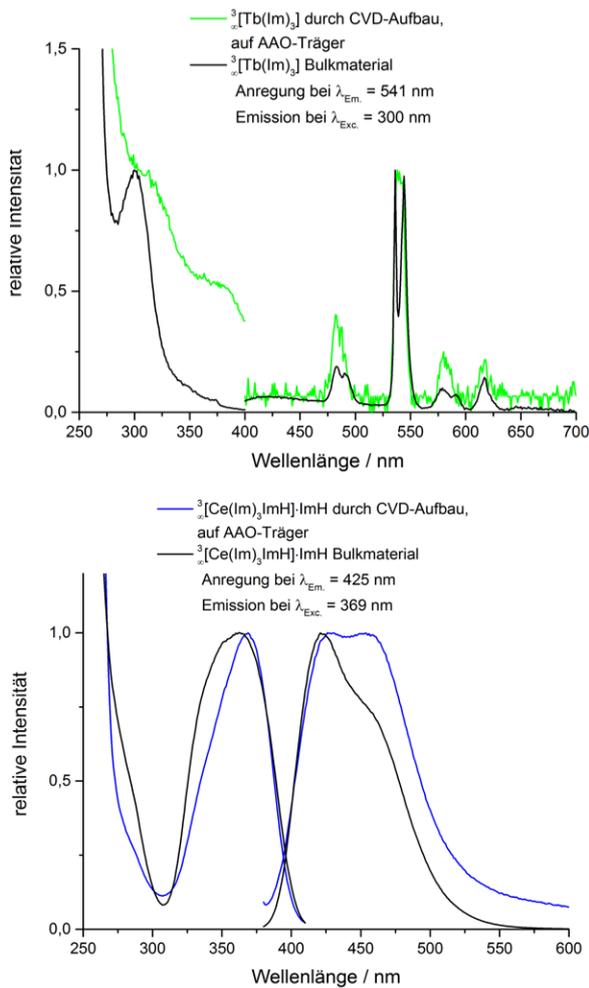


Abb. 3.1-22: Normierte Anregungs- sowie Emissionsspektren von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) (grün) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) abgeschieden durch das CVD-Setup im Vergleich mit den Spektren des jeweils korrespondierenden Bulkmaterials (schwarz). Abbildung in Anlehnung an Referenz [158].

Beschichtungsexperimenten für die kombinierten REM/EDX-Untersuchungen zu erhalten. Die für CVD-Prozesse große Entfernung von ca. sechs Zentimetern im vorliegenden Beschichtungssetup kann eine Ursache für den geringen Bedeckungsgrad sein. Die Gesamtlänge der verwendeten Glasampulle war durch die eigenhändige Herstellung der CVD-Ampulle limitiert.

Mittels Photolumineszenzspektroskopie konnten die CVD-Abscheidungen von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) auf AAO-Trägern untersucht werden. Die jeweils normierten Anregungs- sowie Emissionsspektren der CVD-Abscheidungen im Vergleich zu den jeweils korrespondierenden Bulkmaterialien von **3** und **4** sind in Abbildung 3.1-22 dargestellt.

Sowohl in Bandenform als auch in den Maxima stimmen Anregungs- und Emissionsspektren überein. Da die Photolumineszenz als *fingerprint*-Methode herangezogen werden kann, ist davon auszugehen, dass Abscheidungen der MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) durch CVD-artige Prozesse

in geringen Mengen auf AAO-Träger aufgebracht werden können. Geschlossene Filme mit mehreren μm Schichtdicke der MOFs **3** und **4** lassen sich jedoch nur durch den direkten Kontakt zwischen Träger und Schmelze während der neuen *in-situ*-Beschichtungsmethode unter Eigenschaftserhalt herstellen.

3.1.4 Schaltbare Transparenz in dünnen Filmen von ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ mittels Femtopuls-Laserstrahlabscheidung

Das dreidimensionale Koordinationspolymer ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ (**2**)^[97] konnte mittels Femtopuls-Laserstrahlabscheidung (Femto-PLD) auf (0001)-Saphirsubstraten abgeschieden werden. Zur Herstellung der Filme wurde das zu einer Tablette gepresste Hybridmaterial ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ (**2**) (Target) in einer Vakuumkammer mithilfe eines Femtosekundenlasers rasternd ablatiert. Neben dem reinen Netzwerk wurde auch ein 1:1-Gemenge von ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ und Graphit (${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}/\text{C}$) untersucht, um eine Verdünnung des Imidazolatgerüsts und eine bessere Anhaftung der spröden Imidazolat-Partikel zu erreichen sowie dem Target eine gewisse Leitfähigkeit hinzuzufügen. Eine Beschreibung und schematische Darstellung des Versuchsaufbaus finden sich in Anhang 2. Zur Synthese des Bulkmaterials ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ (**2**) ist hier auf Anhang 1 verwiesen.

Durch thermische Verdampfung in einer Effusionszelle konnte keine Abscheidung von ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ (**2**) beobachtet werden, bei Temperaturen $T > 480\text{ °C}$ trat lediglich Zersetzung auf. Da der in der neuen Femto-PLD-Methode verwendete Laserpuls eine kürzere Dauer besitzt als Gitterschwingungen, sind Vibrationen, die beispielsweise die Voraussetzung eines Bindungsbruchs sind, im Vergleich zu anderen Verfahren wie thermischer Verdampfung gering.



Abb. 3.1-23: Schaltbare Transparenz von Filmen aus ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ (**2**) auf (0001)-Saphirsubstraten: intransparent unter UV-Licht (links, $\lambda_{\text{exc.}} = 365\text{ nm}$) und transparent unter sichtbarem Licht (rechts); die Schichtdicke beträgt 150 nm. Abbildung in Anlehnung an Referenz [168].

Die erhaltenen polykristallinen, intensiv-lumineszierenden Filme konnten mit Schichtdicken von 100 - 500 nm (Abb. 3.1-23) hergestellt werden. Diese Filme zeigen zudem bei Schichtdicken von 100 - 150 nm einen Transparenzwechsel zwischen intransparent unter UV-Licht und transparent unter sichtbarem Licht (Abb. 3.1-23). Der beobachtete Transparenzwechsel kann für beide Sorten von Targets (mit und ohne Graphit) beobachtet werden. Es ist anzu-

nehmen, dass diesem Transparenzwechsel eine Kombination aus Emission (durch Anregung mit UV-Licht) und Reflektion des einfallenden sowie emittierenden Lichtes an der Partikeloberfläche der Filme zugrunde liegt. Die Photolumineszenzuntersuchungen an den erhaltenen Filmen werden später im Text genauer erläutert.

Durch das neue Femto-PLD-Verfahren konnten Filme von ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) ohne erkennbare Nebenphase erhalten werden (Abb. 3.1-24). Bereits ab Schichtdicken von > 100 nm konnten intensitätsschwache Pulverdiffraktogramme von ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) auf den (0001)-Saphirsubstraten beobachtet werden, die Kristallitgröße der Domänen konnte über die Scherrer-Gleichung^[116] auf bis zu 250 nm bestimmt werden. Mittels pulverdiffraktometrischen Untersuchungen konnte zudem gezeigt werden, dass das Netzwerk ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) auf den Substraten rekristallisiert, da in Experimenten, in denen das Substrat gekühlt wurde, lediglich amorphe Beschichtungen beobachtet werden konnten. Erst nach anschließendem Tempern bei 200°C konnte die kristalline Phase **2** detektiert werden. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten auch, dass das Graphit aus den Targets von ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]/\text{C}$ durch den Femto-PLD-Prozess als amorpher Kohlenstoff abgeschieden wird.

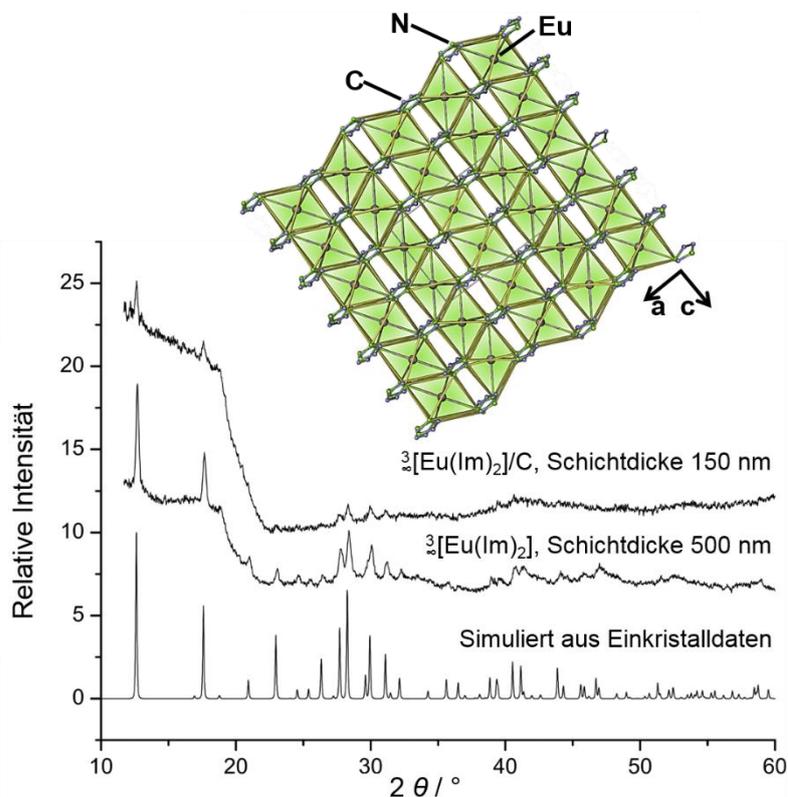


Abb. 3.1-24: Pulverdiffraktogramme von abgeschiedenen Filmen aus ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ und ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]/\text{C}$ mit unterschiedlichen Schichtdicken im Vergleich zu einem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramm von ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ sowie die Kristallstruktur von ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (oben). Abbildung in Anlehnung an Referenz [168].

Transparente Filme mit Schichtdicken von 100 - 150 nm (vgl. Abb. 3.1-23) wurden mittels kombinierter REM/EDX-Untersuchungen auf Oberflächenmorphologie untersucht (Abb. 3.1-25). Durch Elementverteilungsbilder konnte eine homogene Verteilung aller Elemente von ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]} \text{ (2)}$ wiedergefunden werden (siehe Anhang 5). Die Oberflächenmorphologie der durch REM untersuchten Filme weist Partikel mit einer Ausdehnung von 50 nm bis 2 μm sowie einer Höhe von 20 - 100 nm auf, die entgegen der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen nicht der Größe der kristallinen Domänen entsprechen. Die kristalline Domänengröße ist somit nicht an die Größe der abgeschiedenen Partikel gebunden. Ferner konnte durch ortsaufgelöste EDX-Untersuchungen in den abgeschiedenen Partikeln ein erhöhter Kohlenstoffanteil festgestellt werden.

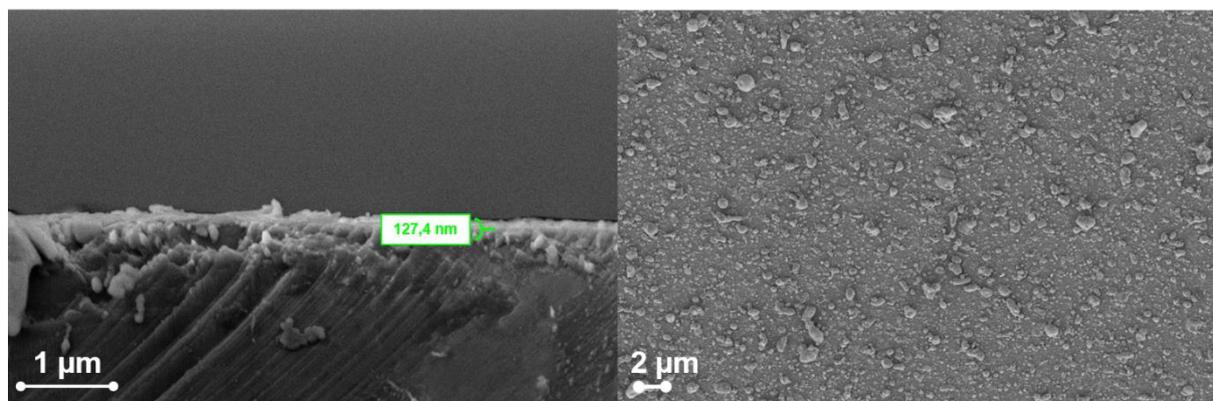


Abb. 3.1-25: REM-Aufnahmen (Seitenansicht, links sowie Draufsicht, rechts) von ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}/\text{C}$ auf (0001)-Saphirsubstraten (Detektorauflösung 1,9 nm bei 1 kV). Abbildung in Anlehnung an Referenz [168].

Mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers* konnten in der Restgasatmosphäre nach der Abscheidung nur Fragmente mit $m/z < 100$ detektiert werden, die kleiner sind als ein kompletter Imidazolatl-Ring. Da die totale Fragmentierung der Liganden und mit nachfolgender Zurückbildung (vgl. Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie) als Bildungsmechanismus der Filme auszuschließen ist, wurde an den abgeschiedenen Filmen auch MALDI-TOF(+)-Massenspektroskopie* durchgeführt. Hier konnten zwei Fragmente mit signifikanten Signalen bei m/z 151 (ein einzelnes Eu-Atom) bis 218 (ein Eu-Atom und ein Imidazolatl-Ligand) und m/z 337 bis 382 gefunden werden, wobei die größeren Massen auf größere Fragmente als ein Eu-Atom und einen Imidazolatl-Liganden hindeuten, die über die Gasphase transportiert werden.^[168] Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)* konnte das Auftreten von Eu^{2+} in den Filmen zusätzlich nachgewiesen werden.^[168] Die Frage, wie die Abscheidung und die anschließende Schichtbildung von ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]} \text{ (2)}$ und ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}/\text{C}$ erfolgt, wurde ferner

auch mittels Raman-Spektroskopie*³ untersucht, jedoch konnten dadurch keine neuen Hinweise erhalten werden.^[168]

Bereits ab Schichtdicken von 100 nm konnten Photolumineszenzspektren der Filme detektiert werden. Anhand von Abbildung 3.1-26 ist ersichtlich, dass sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren der Filme aus ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) und ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]/\text{C}$ in ihrer Bandenform und Lage der Maxima nahezu perfekt mit denen des korrespondierenden Bulkmaterials übereinstimmen. Da die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften von ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ als *fingerprint*-Methode genutzt werden können (vgl. dazu Kap. 2.4), bestätigen die Ergebnisse der Photolumineszenz die Befunde der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen, dass ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ auf den (0001)-Saphirsubstraten durch Femto-PLD rekristallisiert und erfolgreich abgeschieden werden kann.

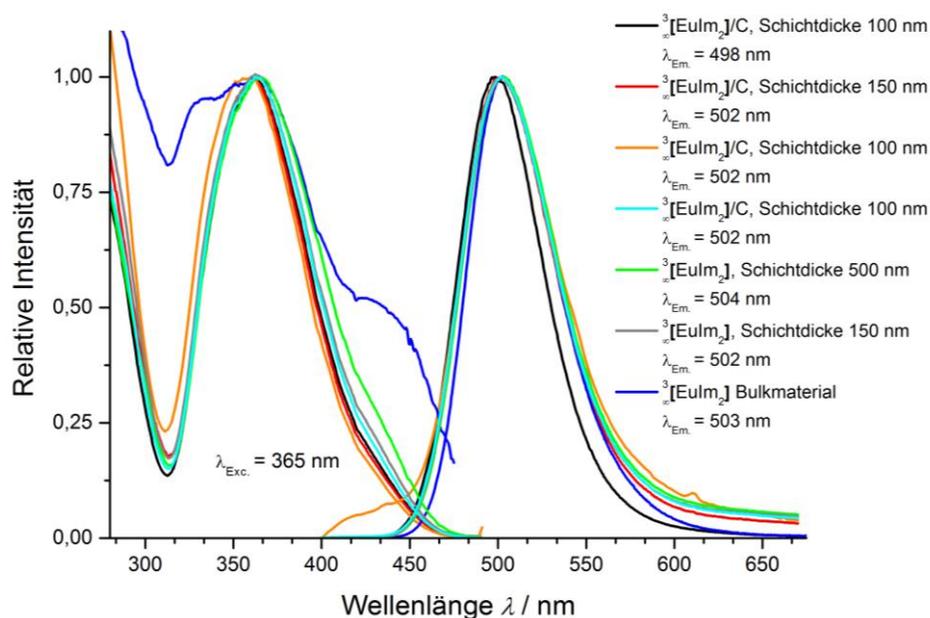


Abb. 3.1-26: Normierte Anregungs- sowie Emissionsspektren von Filmen aus ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) und ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]/\text{C}$ mit unterschiedlichen Schichtdicken im Vergleich zu den Spektren des Bulkmaterials von ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**); $\lambda_{\text{Exc.}} = 365 \text{ nm}$. Abbildung in Anlehnung an Referenz [168].

³ die mit * markierten Analytikmethoden wurden im MPI für Festkörperforschung Stuttgart von Dr. Fischer durchgeführt.

3.2 Erdalkali-/Lanthanid-Imidazolate als lumineszenzbasierte Detektoren für verschiedene chemische Spezies

Aufgrund ihres Hybridcharakters können MOFs und dichte Gerüstverbindungen multifunktionale Eigenschaften aufweisen und standen in den letzten Jahren unter anderem im Fokus für potentielle Anwendungen im Bereich der chemischen Sensorik.^[54-55] Hierbei ist die schnelle und spezifische Wechselwirkung eines Analyten (chemische Spezies wie Gase, organische Moleküle oder Metallionen) mit einem Material gemeint, welches bedingt durch die Wechselwirkung seine Eigenschaft(en) messbar ändert. Ist diese Änderung reversibel und das Material weist nach Entfernen des Analyten wieder seine ursprünglichen Eigenschaften auf, spricht man von Sensorik, ist die Änderung irreversibel von Detektion. Eine Zunahme der Lumineszenzintensität wird hierbei als *turn-on*-Effekt bezeichnet und kann durch einen Analyten verursacht werden, der als *Sensitizer* für einen bestimmten Lumineszenzprozess fungiert, der sonst nicht observierbar ist. Entsprechend wird eine Abnahme der Lumineszenzintensität als *turn-off*-Effekt bezeichnet.^[37]

Da die Wechselwirkungen zwischen den Materialien und Analyten so zahlreich sind wie die Zahl der Analyten selbst, ist es von Vorteil, die Änderung der Materialeigenschaft durch eine leicht observierbare Größe - beispielsweise Lumineszenz - nachverfolgen zu können. Im Falle von MOFs als Hybridmaterialien kann durch die Kombination von Porosität mit einer weiteren Eigenschaft, wie etwa Lumineszenz, Multifunktionalität generiert werden. Beispielsweise kann durch die Adsorption eines Analyten die Lumineszenz beeinflusst und diese Änderung leicht wahrgenommen werden.^[37, 54-55] Durch die Verwendung von intrinsisch emittierenden Ionen der Übergangsmetalle oder der Lanthaniden in MOFs und Koordinationspolymeren in Kombination mit geeigneten Liganden eignen sich diese Materialien somit für potentielle Sensorik-Anwendungen. Magnetische oder elektrische Eigenschaften bedürfen eines größeren Messaufwandes als die Möglichkeit Lumineszenz- oder Farbänderungen mit dem bloßen Auge zu erkennen.

Die Verwendung von lumineszierenden, dichten Strukturen bietet ebenso wie die Verwendung lumineszierender MOFs die Möglichkeit, die Wechselwirkung des Analyten mit den Gerüstatomen durch verschiedene Lumineszenzprozesse zu detektieren. Als Lumineszenzprozesse können metall- oder ligandenzentrierte Prozesse sowie ein möglicher Energietransfer zwischen Material und Analyten auftreten. Die Anzahl der MOFs und Koordinationspoly-

mere, die durch bestimmte Analyten (flüssig oder gasförmig) Lumineszenz- oder Farbänderungen aufweisen, ist hoch.^[58, 60-78]

Ein Verständnis der Wechselwirkungen zwischen MOFs und Koordinationspolymeren (CPs) und den jeweiligen Analyten, die im Falle einer chemischen Sensorik auftreten, erleichtert die gezielte Darstellung von MOFs und CPs als Sensoren und daher sind die Wechselwirkungen Gegenstand aktueller Forschung.^[60]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der acht Lösungsmittel Wasser, Methanol (MeOH), Aceton, Pyridin, Acetonitril (MeCN), Dichlormethan (CH₂Cl₂), Toluol und Hexan sowie der vier Gase N₂, Ar, O₂ und CO₂ auf die Photolumineszenz von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) mit Blick auf eine potentiellen Eignung dieser Netzwerke als Sensoren für die genannten Analyten untersucht. Für das Koordinationspolymer **1a** wurden zudem noch Untersuchungen mit den Lösungsmitteln Isopropanol (*i*PrOH), Butanol (*n*BuOH) und Allylalkohol (AllylOH) durchgeführt. Die sichtbare Lumineszenz der Netzwerke ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) ist metallbasiert und hat ihren Ursprung in paritätserlaubten 4*f*-5*d*-Übergängen des Eu²⁺ bzw. Ce³⁺ für die Anregung und *vice versa* für die Emission; eine genauere Betrachtung der zugrundeliegenden Lumineszenzprozesse ist in Kapitel 2.4 gegeben. Aufgrund der *d*-Orbitalbeteiligung sind die genannten Übergänge von der chemischen Umgebung abhängig und Änderungen durch einen Lösungsmiteleinfluss können leicht detektiert werden. Ferner diente auch die auf 4*f*-4*f*-Übergängen basierende Lumineszenz des Tb³⁺ in ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) als Indikator für einen Lösungsmiteleinfluss auf die Lumineszenz, da ebenso von Interesse war, ob die Lumineszenzeigenschaften von **3** erhalten bleiben oder nicht.

Die Ergebnisse der zeit- und flüssigkeitsabhängigen sowie gasabhängigen Expositionsstudien sind in diesem Abschnitt kurz zusammengefasst und werden in den zwei folgenden Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 detailliert besprochen.

In Tabelle 3.2-1 sind die Ergebnisse der zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzspektroskopie der Photolumineszenz von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) zusammengefasst.

Die Lumineszenz von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) wird durch die Zugabe von Wasser sofort und vollständig in wenigen Sekunden gequencht, wobei das *Quenching* schneller ist als die Aufnahme der Spektren. Weiteres Einwirken von H₂O auf

die drei Hybridmaterialien hat keinen weiteren Einfluss auf die Lumineszenz. Dieser *turn-off*-Effekt ist vermutlich in der vollständigen Hydrolyse der Netzwerke begründet und erlaubt so eine irreversible und extrem schnelle Detektion von Wasser, was die Materialien ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb(Im)}_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ (**4**) als potentielle H₂O-Detektoren interessant macht. Potentielle Anwendungen liegen beispielweise im Bereich der wasser-sensitiven pharmazeutischen Formulierungen, da hier eine reversible Änderung des Detektionssignals unerwünscht ist. Das Signal sollte über eine längere Zeit bestehen bleiben, da während der Lagerung von Arzneimitteln meist keine permanente Überwachung erfolgt, somit aber dennoch ein Kontakt zu Wasser erkannt werden könnte. Ein Trocknen des Materials verbunden mit einem erneuten und somit ein falschen Detektionssignal, kann durch die Irreversibilität des zugrundeliegenden Hydrolysevorgangs ausgeschlossen werden.^[102]

Tab. 3.2-1: Zusammenfassung der zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzspektroskopie an den Hybridmaterialien ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb(Im)}_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ (**4**).

Hybridmaterial	Solvens	Effekt	Solvens	Effekt
${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$	Wasser	<i>turn-off</i>	MeOH	<i>turn-off, bathochromer Shift</i>
	Aceton	<i>turn-on</i>	<i>i</i> PrOH	<i>turn-on</i>
	Pyridin	<i>turn-on</i>	<i>n</i> BuOH	<i>turn-off</i>
	Toluol	<i>turn-on</i>	AllylOH	<i>turn-off</i>
	Hexan	<i>turn-on</i>	CH ₂ Cl ₂	<i>turn-on</i>
	MeCN	<i>turn-on, langzeitstabil über 20 Tage</i>		
${}^3\text{[Tb(Im)}_3]$	Wasser	<i>turn-off</i>	MeOH	<i>turn-off</i>
	Aceton	<i>turn-on, bathochromer Shift</i>	Pyridin	<i>turn-on</i>
	Toluol	<i>turn-on</i>	Hexan	<i>turn-on</i>
	MeCN	<i>turn-on</i>	CH ₂ Cl ₂	<i>turn-on</i>
${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$	Wasser	<i>turn-off</i>	MeOH	<i>turn-off, bathochromer Shift</i>
	Aceton	<i>turn-off</i>	Pyridin	<i>turn-off</i>
	Toluol	<i>turn-off</i>	Hexan	<i>turn-off</i>
	MeCN	<i>turn-on</i>	CH ₂ Cl ₂	<i>turn-on</i>

Die stöchiometrisch äquivalente Zugabe von MeOH zu ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) führt zu einem ausgeprägten irreversiblen, bathochromen *Shift* (57 nm) der ursprünglich türkisfarbenen Emissionsfarbe in den orangefarbenen Bereich des Spektrums, der *Shift* ist ferner mit einem *turn-off*-Effekt auf die Lumineszenz verbunden. In Untersuchungen mit den Alkoholen

*n*BuOH, *i*PrOH und AllylOH sollte überprüft werden, ob der bathochrome *Shift* auf die funktionelle OH-Gruppe zurückzuführen ist. Jedoch ist dieser für den Einfluss von MeOH auf ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) spezifisch und **1a** kann als MeOH-Detektor denkbar sein.

Die MeOH-Exposition auf das Hybridmaterial ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) führt zu einem schwachen *turn-on*-Effekt (+30%), im Fall von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) wird ein rascher *turn-off*-Effekt (-65% innerhalb der ersten 48 h) mit einem bathochromen *Shift* des Farbpunktes (20 nm) nachgewiesen.

Die Exposition von Aceton und Pyridin als polare, aprotische Lösungsmittel führt bei ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) zu *turn-on*-Effekten, für **3** kann in Aceton zudem ein hypsochromer *Shift* des Farbpunktes gezeigt werden. Im Fall von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) führen die Aceton- und Pyridin-Exposition zu einem *turn-off*-Effekt.

Die unpolaren, aprotischen Lösungsmittel Toluol und Hexan zeigen für ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) starke *turn-on*-Effekte auf die Lumineszenz, wobei für die Toluol-Exposition von **1a** eine Verdopplung der Emissionsintensität und für die Toluol-Exposition von **3** eine Verdreifachung der Emissionsintensität beobachtet werden konnte. Die Hexan-Exposition von **3** liefert eine dreieinhalbmal so große Intensität. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigen, dass die Struktur von **3** auch nach > 20 Tagen in den Suspensionsmitteln Hexan, Toluol und MeCN unverändert bestehen bleibt.

Die Lumineszenz von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) erfährt durch das Einwirken von Toluol und Hexan einen kontinuierlichen *turn-off*-Effekt, der nach 20 Tagen zum vollständigen Verlust (*Quenching*) der Lumineszenz führt.

Die polaren, aprotischen Lösungsmittel MeCN und CH_2Cl_2 führen bei allen drei untersuchten Netzwerken ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) zu einem *turn-on*-Effekt unterschiedlicher Stärke.

Der Einfluss der vier Gase N_2 , Ar, O_2 und CO_2 auf die Photolumineszenz von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) wurde in Kooperation mit Dr. Fabian Schönfeld untersucht, wobei dieser die Gas-Expositionsmessungen durchführte. Die Ergebnisse der Gas-Expositionen sind zusammengefasst in Tabelle 3.2-2 dargestellt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzspektroskopie zeigt das MOF ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) innerhalb dieser Studien die eindeutigsten Ergebnisse und wird daher zu Beginn des Kapitels 3.2.2 behandelt.

Das Einwirken von O₂ auf ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) führt zu einem rapiden *turn-off*-Effekt um 85% innerhalb der ersten fünf Minuten der ursprünglichen Intensität von **4**, für CO₂ kann ein Verlust von 55% innerhalb von 60 Minuten detektiert werden. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses von O₂ zu CO₂ in Luft ist eine potentielle Anwendung des MOFs ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) als Detektor von O₂ in trockener Luft denkbar, da die geringen Mengen von CO₂ in Luft den *turn-off*-Effekt durch O₂ kaum beeinflussen würde.

Die Exposition der beiden sauerstoffhaltigen Gase O₂ und CO₂ auf ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) führt zu einem *turn-off*-Effekt, der einen Intensitätsverlust von 20% für die O₂ bzw. 16% für CO₂ innerhalb von 60 Minuten bewirkt.

Tab. 3.2-2: Zusammenfassung der zeit- und gasabhängigen Lumineszenzspektroskopie an den Hybridmaterialien ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**).

Hybridmaterial	Gas	Effekt
${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$	Stickstoff	–
	Argon	–
	Sauerstoff	rapider <i>turn-off</i>
	Kohlenstoffdioxid	<i>turn-off</i>
${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$	Stickstoff	–
	Argon	–
	Sauerstoff	<i>turn-off</i>
	Kohlenstoffdioxid	<i>turn-off</i>
${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$	Stickstoff	–
	Argon	–
	Sauerstoff	–
	Kohlenstoffdioxid	–

Im Fall der O₂- und CO₂-Exposition auf ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) konnte innerhalb der Messbedingungen kein Effekt auf die Lumineszenz von **1a** beobachtet werden. Aufgrund der hohen Oxophilie der Eu²⁺-Lumineszenz-Zentren in ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) überrascht dieses Verhalten und die daraus resultierende Stabilität von **1a** gegenüber O₂ und CO₂. Möglicherweise ist diese Stabilität in der dichten Kristallstruktur von **1a** begründet, eine Interaktion zwischen O₂- und CO₂-Molekülen mit den Eu²⁺-Zentren wird durch ein gegenüber einem MOF fehlendes Porensystem erschwert und führt möglicherweise lediglich zu einer Oberflächenwechselwirkung zwischen den beiden Gasen und Eu²⁺.

Für die Gase N₂ und Ar konnte kein Einfluss auf die Photolumineszenz von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**), ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) gefunden werden.

Um mögliche chemische Prozesse durch das Einwirken der Gase O₂ und CO₂ auf ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) nachzuweisen, wurden die

Netzwerke jeweils nach einer Gasexposition von 48 bis 72 Stunden mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht. Die nach der Gasexposition erhaltenen Diffraktogramme zeigen jeweils die Hauptreflexe der Hybridmaterialien, was den Schluss zulässt, dass die Kristallstrukturen von **4**, **3** und **1a** auch nach dem Einwirken der Gase O₂ und CO₂ erhalten bleiben.

3.2.1 Zeit- und flüssigkeitsabhängige Lumineszenzspektroskopie von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$, ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$

Der Einfluss von acht typischen Lösungsmitteln auf die Photolumineszenz von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ (**4**) wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Blick auf eine potentiellen Eignung als Sensor für diese Analyten untersucht. Als Lösungsmittel dienten hierbei Wasser, Methanol (MeOH), Aceton, Pyridin, Acetonitril (MeCN), Dichlormethan (CH₂Cl₂), Toluol und Hexan. Es wurden 20 mg des jeweiligen Hybridmaterials und 0,1 mL des jeweiligen Lösungsmittels eingesetzt, woraus sich ein Verhältnis von Hybridmaterial zu Lösungsmittel von ca. 1:100 (Massen-% / Volumen-%) ergibt. Eine Beschreibung und schematische Darstellung der genutzten Versuchsanordnung sowie der Spektrometer-Parameter sind in Anhang 2 zu finden. Für die zeit- und flüssigkeitsabhängige Lumineszenzspektroskopie von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ (**4**) wurde Aceton ohne weitere Aufreinigung und Wasser als destilliertes Wasser eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel MeOH, Pyridin, MeCN, CH₂Cl₂, Toluol und Hexan wurden unter Standardmethoden getrocknet, eine genaue Beschreibung des Vorgehens findet sich in Anhang 1. Für das Hybridmaterial **1a** wurden zudem noch Untersuchungen mit den Lösungsmitteln Isopropanol (*i*PrOH), Butanol (*n*BuOH) und Allylalkohol (AllylOH), die für mehrere Tage über Molekularsieb (4 Å) getrocknet wurden, durchgeführt.

Durch mögliche Hydrolyse-Effekte (vgl. Anhang 2, apparativer Teil, Abbildung A2-4) während der zeitabhängigen Expositionsstudien, sind die absoluten Werte der bestimmten Intensitäten sehr wahrscheinlich unterbestimmt. Die beobachtete zeitliche Abnahme der *turn-on*-Effekte kann ebenfalls auf Hydrolyse-Effekte zurückgeführt werden, da die Hydrolyse-Effekte neben den beobachteten *turn-on*-Effekten zu einer Abnahme der Lumineszenzintensität führen. Ein reiner hyperchromer Effekt würde ohne einen weiteren Einfluss, beispielweise Hyd-

rolyse, nicht selbstständig weniger werden und zu einer Abnahme der Lumineszenzintensität führen.

Die erhaltenen Ergebnisse und die beobachteten *turn-on/turn-off*-Effekte der zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzuntersuchungen an ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ (**4**) können dennoch als Trends formuliert werden, da die generelle Auswirkung der untersuchten Solvens-Expositionen auf die Lumineszenz der Komplexe ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ (**4**) gezeigt werden konnte (*proof of principle*).

Die Lumineszenz von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) wird durch die Zugabe von Wasser sofort und vollständig gequenchet. Die zugehörigen Anregungs- und Emissionsspektren von **1a** unter dem Einfluss von H_2O sind in Abbildung 3.2-1 gezeigt. Unter der Annahme, dass die Gesamtaufnahmedauer eines Spektrums maximal 28 Sekunden beträgt, liegt vollständiges *Quenching* bereits in weniger als drei Sekunden vor und das *Quenching* ist somit schneller als die Aufnahme eines Spektrums (exemplarisch für die Emissionsspektren: Wellenlängenbereich 380-650 nm, Scanzeit 0,1 s/nm, Integrationszeit 1 s für das gesamte Spektrum ergeben letztendlich 28 s für die Aufnahme). Weiteres Einwirken von H_2O auf **1a** hat keinen weiteren Einfluss auf die Lumineszenz. Dieser *turn-off*-Effekt ist vermutlich in der vollständigen Hydrolyse von **1a** begründet und erlaubt so eine irreversible und extrem schnelle Detektion von Wasser, was **1a** als potentiellen H_2O -Detektor kennzeichnet.

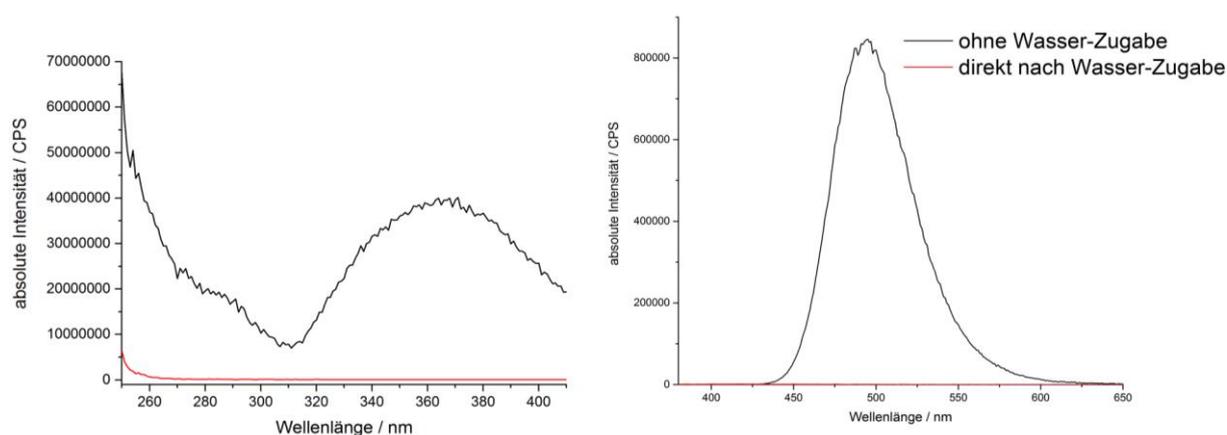


Abb. 3.2-1: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von 0,1 mL H_2O . Die Zugabe von H_2O führt zum sofortigen Verlust jeder Intensität.

Ergänzend zu Wasser wurde auch MeOH als protisches Lösungsmittel untersucht. Hierbei kann ein sofortiger bathochromer *Shift* des Emissionsmaximums (57 nm) beobachtet wer-

den. Die ursprünglich türkisfarbene Emission des Bulkmaterials verschiebt sich in den orangefarbenen Bereich (siehe Abb. 3.2-2 und Abb. 3.2-3). Ebenso kann eine Verschiebung des Anregungsmaximums zu höheren Wellenlängen um 22 nm beobachtet werden.

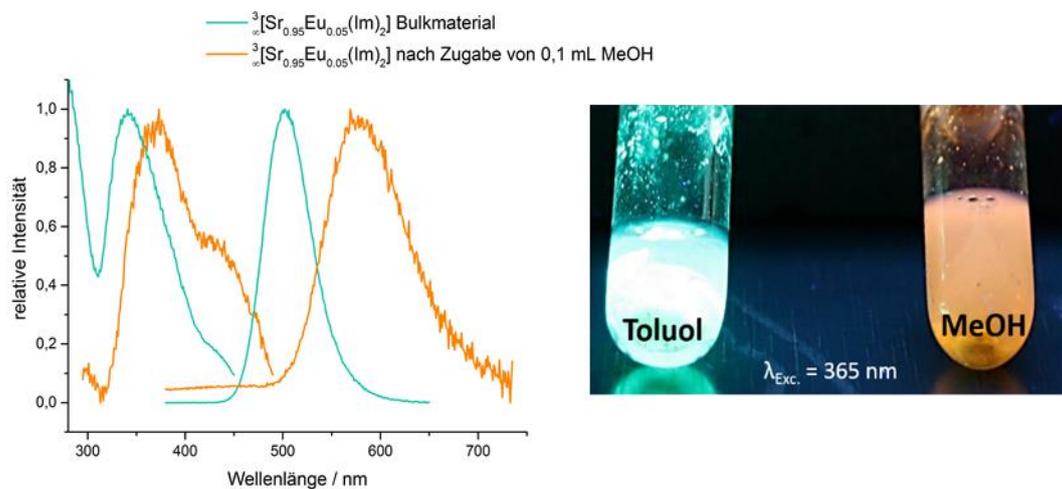


Abb. 3.2-2: Jeweils auf das Maximum normierte Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3[\text{Sm}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), Bulkmaterial, sowie direkt nach der Zugabe von 0,1 mL MeOH (links) [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]; ${}^3[\text{Sm}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von Toluol (Mitte) und MeOH (rechts) unter Anregung mit UV-Licht, $\lambda_{Exc.} = 365 \text{ nm}$. In Toluol bleibt die Emissionsfarbe des Bulkmaterials erhalten.

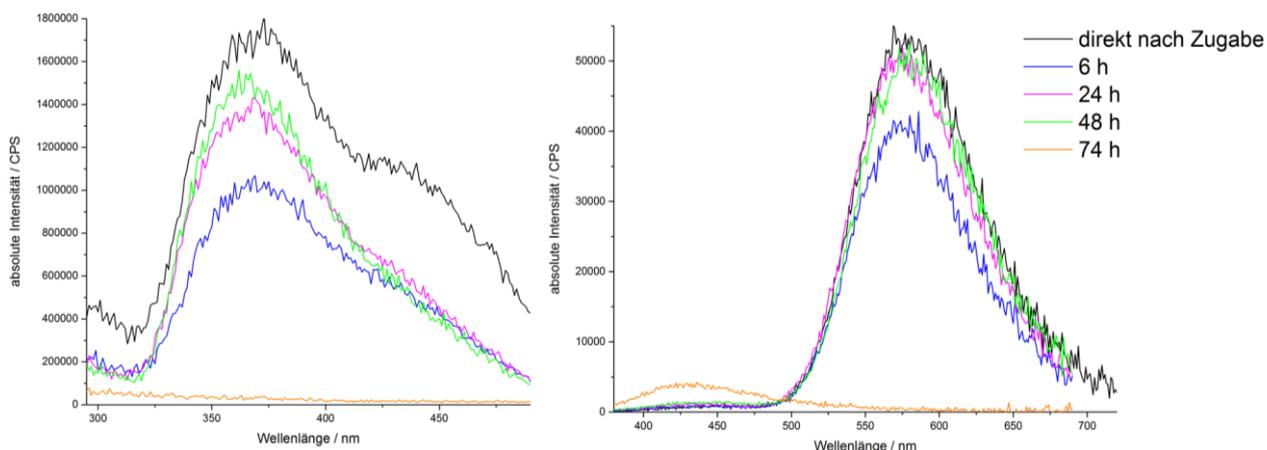


Abb. 3.2-3: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Sm}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von 0,1 mL MeOH [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Um diesem möglichen solvatochromen Effekt nachzugehen, wurde die zugegebene Menge an MeOH variiert; die untersuchten molaren Verhältnisse von **1a** zu MeOH betragen 1:1, 1:2, 1:5 sowie 1:10. Bereits ab einer stöchiometrisch äquivalenten Menge MeOH (1:1) konnte der Farbumschlag von türkis zu orange beobachtet werden. An den Rückständen der Solvens-Expositionen wurden nach Entfernen des MeOH im Vakuum pulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt (vgl. Abb. 3.2-4).

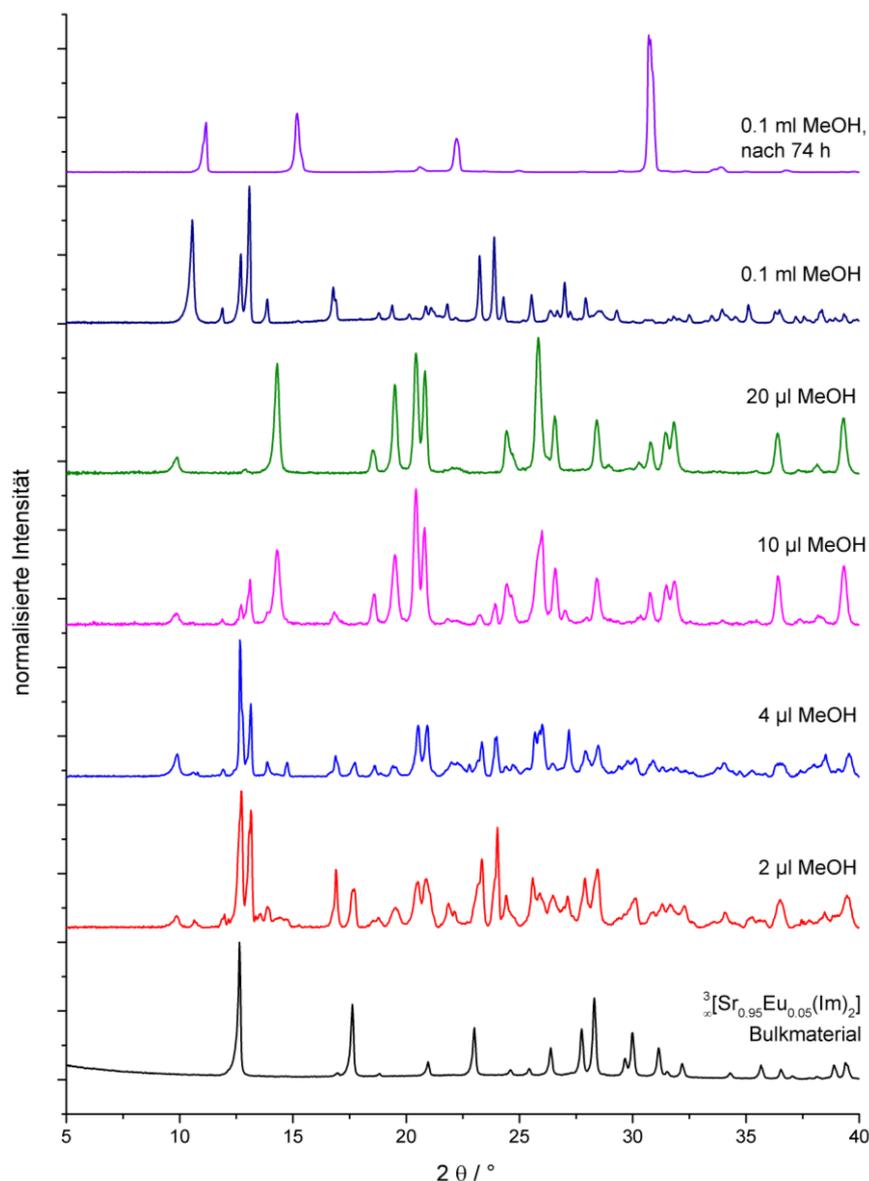


Abb. 3.2-4: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ nach dem Einfluss von verschiedenen Mengen MeOH im Vergleich zum Bulkmaterial ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

Die beobachteten Diffraktogramme (vgl. Abb. 3.2-4) stimmen nicht mehr mit der ursprünglichen Struktur von **1a** überein, stattdessen konnte die Bildung neuer Phasen beobachtet werden; ein Datenbankabgleich lieferte jedoch keinen Hinweis auf die Identität der Phasen. Dies lässt auf eine irreversible Reaktion zwischen **1a** und MeOH schließen. Zur Klärung des bathochromen *Shifts* des Emissionsmaximums kann eine Koordination der Methoxy- oder Hydroxylgruppe an Eu^{2+} in **1a** denkbar sein und eine damit verbundene schwächere Ligandenfeldaufspaltung (siehe dazu spektrochemische Reihe^[172]) im Vergleich zu Ligandenfeldaufspaltung durch Imidazol-Liganden. Die Absenkung der Aufspaltungsenergie führt zu einer Emission bei längeren Wellenlängen, wodurch der bathochrome *Shift* von 57 nm mög-

lich wird. Des Weiteren kann vor allem in den Emissionsspektren (Abb. 3.2-3) ein schwacher *turn-on*-Effekt nach sechs Stunden beobachtet werden, der nach 48 Stunden sein Maximum erreicht. Vollständiges *Quenching* der orangefarbenen Lumineszenz kann nach 74 Stunden beobachtet werden.

Um eine Abhängigkeit des solvatochromen Effekts von MeOH aufgrund der Alkoxy-Gruppe auf **1a** nachzuweisen, wurde der Einfluss weiterer Alkohole auf **1a** untersucht. Hierzu wurden *n*-Butanol (*n*BuOH), *iso*-Propanol (*i*PrOH) und Allylalkohol (AllylOH) gewählt. Mit den beiden zuerst Genannten sollte zudem überprüft werden, ob ein erhöhter Verzweigungsgrad einen Einfluss auf die Lumineszenz besitzt, mit dem zuletzt Genannten sollte der Einfluss einer ungesättigten Funktion auf die Lumineszenz untersucht werden. Interessanterweise verursacht keiner der untersuchten Alkohole einen solvatochromen Effekt auf die Lumineszenz von **1a**. Lediglich für *i*PrOH kann ein *turn-on*-Effekt beobachtet werden, der sein Maximum nach drei Stunden erreicht (Steigerung der Emissionsintensität um 17%). Nach 144 Stunden konnten 56% der ursprünglichen Lumineszenzintensität von **1a** in *i*PrOH beobachtet werden (vgl. Abb. 3.2-5).

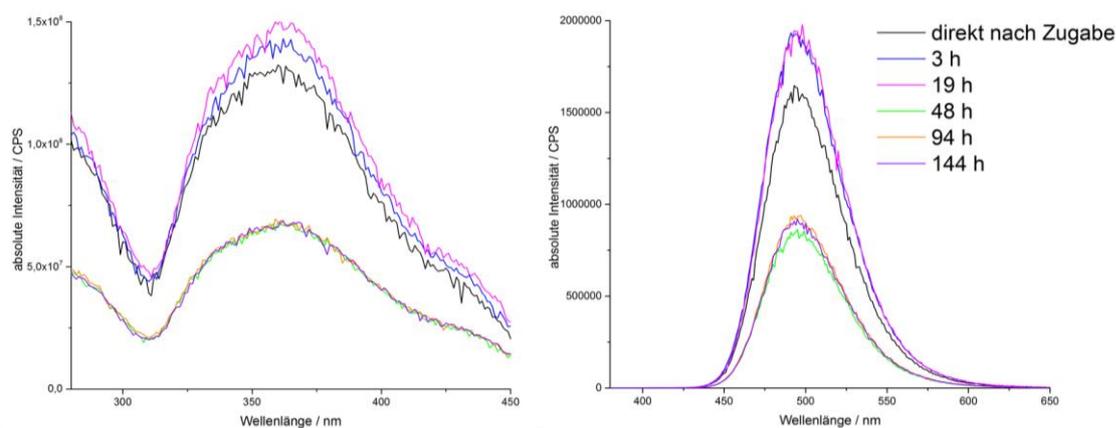


Abb. 3.2-5: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von 0,1 mL *i*PrOH. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der *turn-on*-Effekt erreicht nach 3 h sein Maximum.

Eine analoge Stabilität der Lumineszenz von **1a** kann auch in *n*BuOH gezeigt werden, hier ist jedoch kein *turn-on*-Effekt zu beobachten (vgl. Abb. 3.2-6). Die Emissionsintensität fällt innerhalb der von 48 Stunden auf 40% des ursprünglichen Wertes ab, bleibt danach aber für mindestens 144 Stunden nahezu konstant.

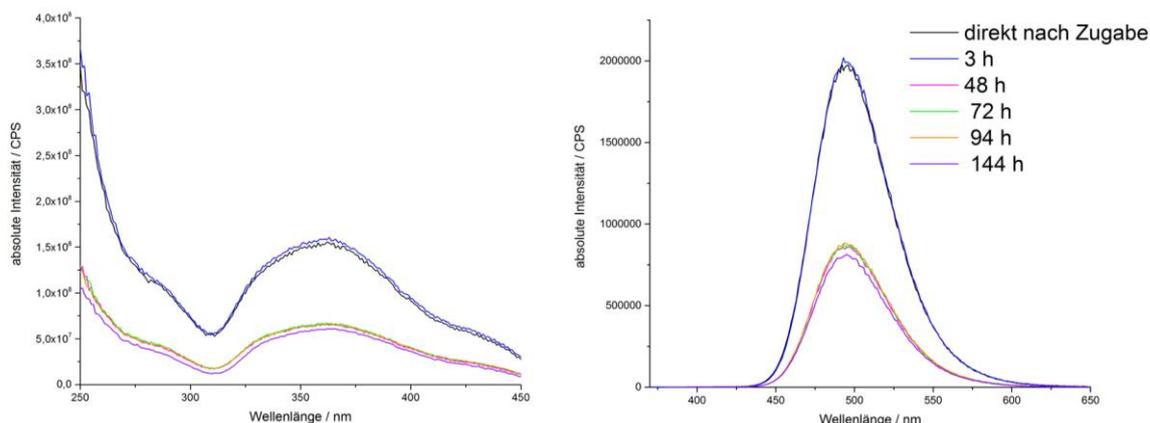


Abb. 3.2-6: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von 0,1 mL *n*BuOH. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Für den ungesättigten Alkohol AllylOH kann ein rascher *turn-off*-Effekt beobachtet werden (vgl. Abb. 3.2-7). Innerhalb der ersten drei Stunden betrug der Verlust der Intensität 98%, was einem vollständigen *Quenching* nahe kommt.

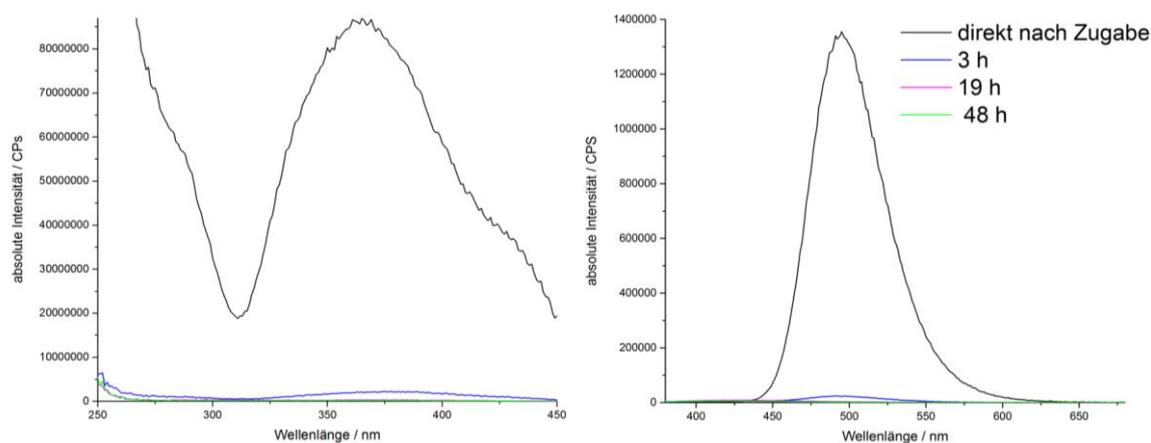


Abb. 3.2-7: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von 0,1 mL AllylOH. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Häufig führen OH-Gruppen zu einer Verminderung oder einem *Quenching* der Lumineszenz,^[20, 37, 80-81] für die untersuchten Alkohole MeOH, *i*PrOH, *n*BuOH und AllylOH ist der abschwächende Einfluss der OH-Gruppen auf die die Lumineszenz von **1a** ebenfalls gegeben, wobei der beobachtete *turn-off*-Effekt auf die Lumineszenz von **1a** im Fall von AllylOH am schnellsten zu einem vollständigen *Quenching* führt (vgl. Abb. 3.2-7).

Im Rahmen der untersuchten Alkohole zeigt sich der solvatochrome Effekt von MeOH auf die Chromatizität von **1a** als spezifisches Merkmal. Somit ist eine potentielle Anwendung von **1a**

als MeOH-Detektor denkbar, der ab einem 1:1-Verhältnis von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) zu MeOH einsetzbar ist.

Als weitere polare, aber aprotische Lösungsmittel wurden Aceton und Pyridin gewählt und der Einfluss auf die Lumineszenz von **1a** untersucht. Für beide Lösungsmittel kann ein *turn-on*-Effekt beobachtet werden (siehe Abb. 3.2-8 und Abb. 3.2-9). Im Fall von Aceton kann eine maximale Intensitätssteigerung von 36% innerhalb der ersten sechs Stunden detektiert werden.

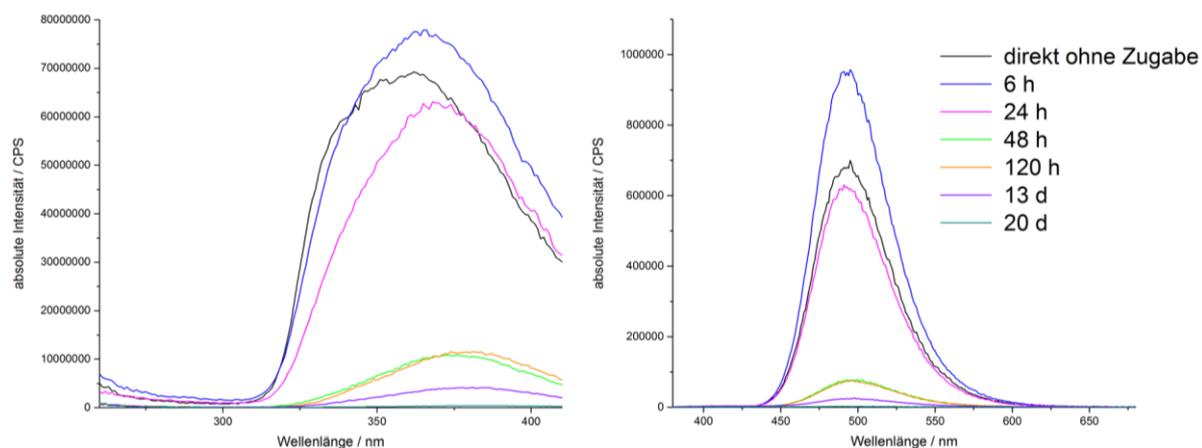


Abb. 3.2-8: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Aceton. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der *turn-on*-Effekt erreicht nach 6 h sein Maximum.

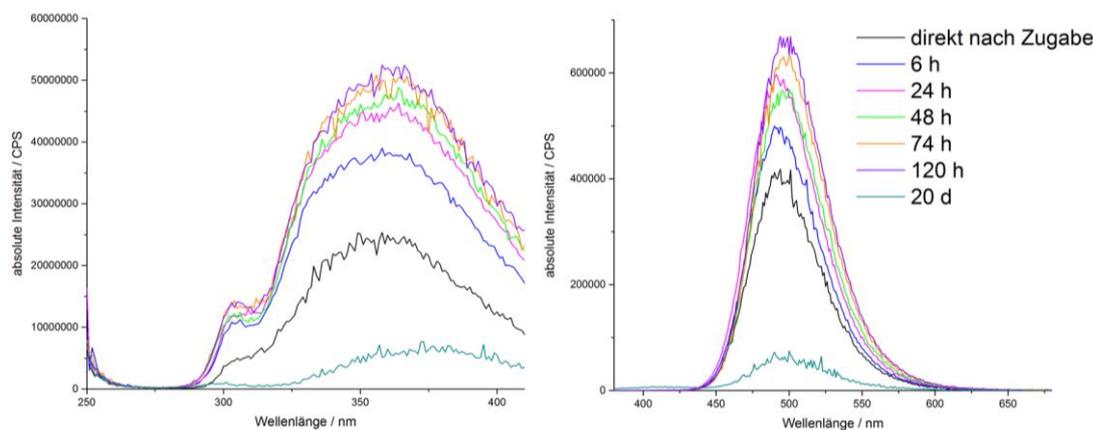


Abb. 3.2-9: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Pyridin. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der *turn-on*-Effekt erreicht nach 120 h sein Maximum.

Für Pyridin zeigt sich eine kontinuierliche Zunahme der Intensität, die nach 120 Stunden zu einer Zunahme um 60% der ursprünglichen Intensität führt. Zudem kann in den Anregungsspektren ein zusätzliches Nebenmaximum detektiert werden (mit $\lambda_{\text{max.}} = 303 \text{ nm}$). Nach je-

weils 20 Tagen Expositionsdauer von Aceton und Pyridin kann ein vollständiges *Quenching* der Lumineszenz sowohl in Anregung als auch in Emission beobachtet werden.

Als Beispiele unpolarer und aprotischer Lösungsmittel wurden Toluol und Hexan auf ihren Einfluss auf die Lumineszenz von **1a** untersucht (vgl. Abb. 3.2-10 und 3.2-11). Beide bewirken einen *turn-on*-Effekt, der im Fall von Toluol eine kontinuierliche Steigerung der Emissionsintensität bedingt und innerhalb von 48 Stunden die ursprüngliche Emissionsintensität verdoppelt (Abb. 3.2-10, Zunahme +106%). In den beobachteten Anregungsspektren konnte zudem ein zusätzliches Nebenmaximum mit $\lambda_{\text{max.}} = 285 \text{ nm}$ beobachtet werden; analog zu dem Anregungsmaximum im Zuge der Pyridin-Exposition mit $\lambda_{\text{max.}} = 303 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 3.2-9).

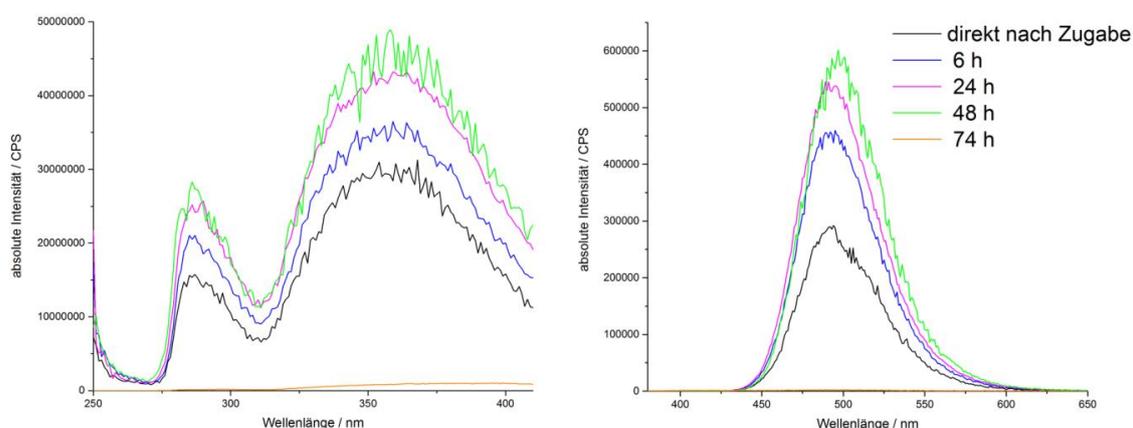


Abb. 3.2-10: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Toluol. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der *turn-on*-Effekt erreicht nach 48 h sein Maximum.

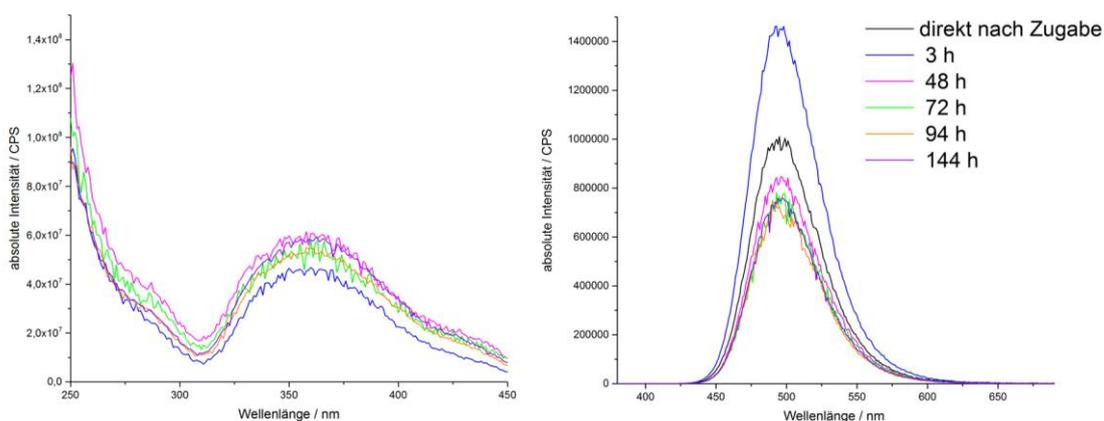


Abb. 3.2-11: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Hexan. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der *turn-on*-Effekt erreicht nach 3 h sein Maximum.

Da in ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) lediglich Im^- als Linker vorliegt, wurde im Rahmen dieser Arbeit Natrium-Imidazolot (Na^+Im^-) als spektroskopische Referenz synthetisiert, das das freie Anion Im^- nicht handhabbar ist (vgl. dazu auch Kap. 3.3 und Referenz [102]). Die beobachteten Nebenmaxima daher dem anionischen Linker Im^- zugeordnet werden. Für Hexan erreicht der *turn-on*-Effekt sein Maximum nach drei Stunden, die Intensitätssteigerung beträgt 43% (Abb. 3.2-11).

Acetonitril (MeCN) und Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurden als polare, aprotische Lösungsmittel herangezogen, um ihre Auswirkungen auf die Lumineszenz von **1a** zu untersuchen, die dazugehörigen Spektren befinden sich in Abb. 3.2-12 und Abb. 3.2-13.

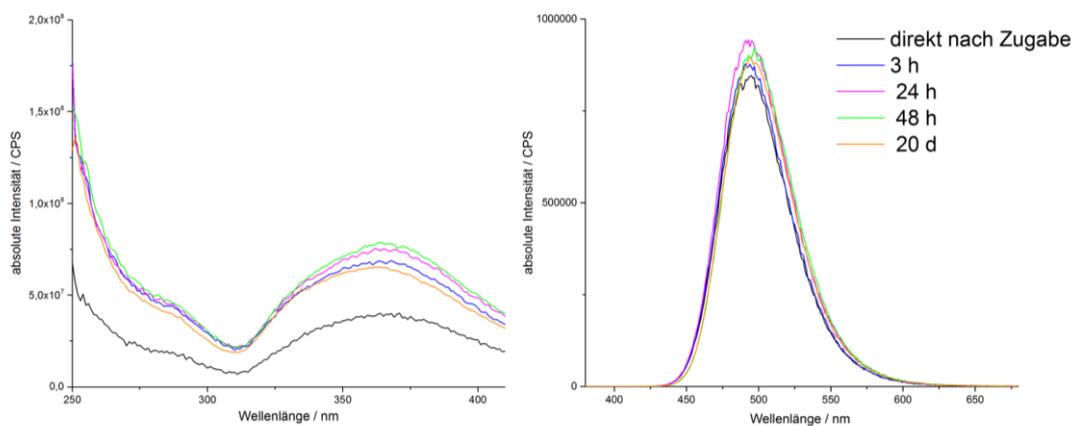


Abb. 3.2-12: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ unter dem Einfluss von 0,1 mL MeCN. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der *turn-on*-Effekt erreicht nach 24 h sein Maximum und ist auch nach 20 Tagen nahezu unverändert zu beobachten.

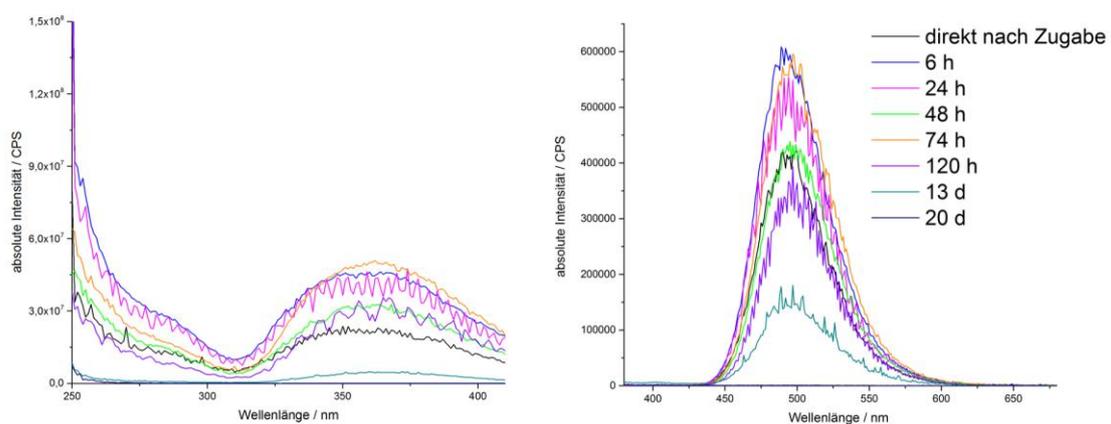


Abb. 3.2-13: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ unter dem Einfluss von 0,1 mL CH_2Cl_2 . [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der *turn-on*-Effekt erreicht nach 6 h sein Maximum.

Beide zeigen einen *turn-on*-Effekt auf die Lumineszenz von **1a**. Im Falle von MeCN kann die Intensität innerhalb der ersten 24 Stunden um 12 % gesteigert werden, im Falle von CH₂Cl₂ wird diese innerhalb von sechs Stunden auf 44 % erhöht. Auch nach 20 Tagen konnte für die MeCN-Exposition keine merkliche Schwächung der Intensität von **1a** beobachtet werden. Dieser Hinweis auf eine Langzeitstabilität hebt MeCN möglicherweise als potentielles Suspensionsmittel für **1a** hervor.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit dem dichten Koordinationspolymer **1a** ein Material vorliegt, das nahezu ausschließlich mit einer Verstärkung der Lumineszenzintensität auf verschiedenste Solventien reagiert. Die Tendenzen des *turn-on*-Effektes auf die Lumineszenz von **1a** sind schematisch in Abbildung 3.2-14 dargestellt.

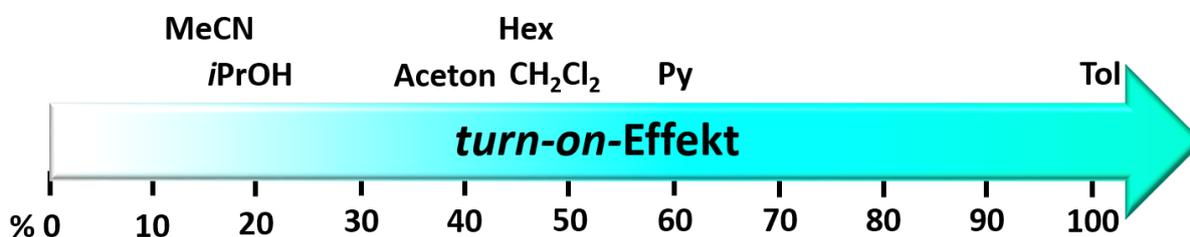


Abb. 3.2-14: Tendenz des *turn-on*-Effektes der Lumineszenz von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) in den jeweiligen Solventien, bezogen auf die jeweilige maximale Steigerung der Emissionsintensität in %. Mit MeCN = Acetonitril, *i*PrOH = *iso*-Propanol, Hex = Hexan, CH₂Cl₂ = Dichlormethan, Py = Pyridin, Tol = Toluol.

Da in den Anregungsspektren der Expositionsstudien (Abb. 3.2-4 bis 3.2-13) keine Änderung der Anregungsmaxima von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) ($360 \pm 5 \text{ nm}$)^[97, 157-158, 168] zu beobachten ist, können die *turn-on*-Effekte auf die Reduktion von *Quenching*-Effekten zurückgeführt werden, die die Lumineszenzintensität von **1a** im Bulkmaterial normalerweise vermindern.

Durch das Suspendieren von **1a** in den jeweiligen Lösungsmitteln und der Durchmischung während der Expositionsstudien (Anhang 2, apparativer Teil) ist eine Wechselwirkung der jeweiligen Lösungsmittel mit der äußeren Oberfläche von **1a** möglich. Ferner kann trotz Aufreinigung noch anhaftendes 1*H*-Imidazol (ImH) durch Lösungsmittel, in denen sich ImH löst, von der äußeren Oberfläche entfernt werden. Da die Energieaufnahme somit nur über Eu²⁺ in **1a** möglich ist und *Quenching*-Effekte durch die NH-Funktion von ImH ausgeschlossen werden, kann eine Steigerung der Lumineszenzintensität die Folge sein. Ferner kann durch die Durchmischung der Suspensionen, aus **1a** und dem jeweiligen Lösungsmittel, zu hyperchromen Effekten führen. Beispielsweise können Reflexionseffekte an den Partikeln der Suspension eine Verstärkung der Intensität zur Folge haben oder zum Zeitpunkt der Messung

kann sich durch die Durchmischung vermehrt Substanz im Anregungsstrahl befunden haben, was ebenso die Lumineszenzintensität verstärkt.

Um eine bessere Unterscheidbarkeit der Analyten zu erhalten, wurden die Farbpunkte von **1a** in den verschiedenen Lösungsmitteln nach CIE^[128] in den jeweiligen Lösungsmitteln berechnet und sind in Abb. 3.2-15 dargestellt. Der in den Emissionsspektren beobachtete bathochrome *Shift* der Emission von **1a** in MeOH um 57 nm spiegelt sich auch in dem berechneten Farbpunkt wieder. Da die anderen Solvens-Expositionen nahezu keine Änderung des Farbpunktes im Vergleich zu dem des Bulkmaterials **1a** führen, lässt sich somit der Analyt MeOH durch die Bestimmung des Farbpunktes klar von anderen differenzieren.

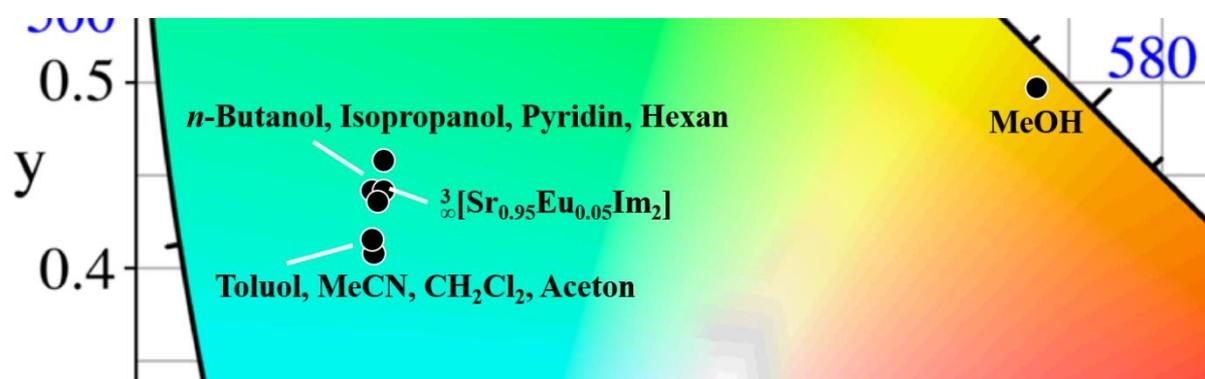


Abb. 3.2-15: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Lumineszenz von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) in den jeweiligen Lösungsmitteln.

Um potentielle Reaktionsprodukte und Reste des Koordinationspolymers **1a** nach der Suspension im jeweiligen Solvens nachzuweisen, wurden nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum pulverdiffraktometrische Untersuchungen vorgenommen. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 3.2-16 gezeigt. Die gemessenen Diffraktogramme weisen die Struktur des eingesetzten Bulkmaterials **1a** nicht mehr auf. Mittels Datenbankabgleich können die erhaltenen Diffraktogramme der Rückstände nach den Expositionen von Pyridin, MeCN, *i*PrOH und *n*BuOH dem Liganden 1*H*-Imidazol (pdf 00-010-0510) zugeordnet werden. Möglicherweise wird dieser in einer irreversiblen Reaktion unter Verlust der ursprünglichen Struktur von **1a** zurückgebildet, als mögliche Protonenquelle können die zu Beginn beschriebenen Hydrolyse-Effekte oder die Hydroxylgruppen der Alkohole dienen. Ferner ist denkbar, dass es sich um noch anhaftendes ImH handelt, das nach Entfernen des jeweiligen Lösungsmittels auskristallisiert und mittels pulverdiffraktometrischer Methoden erfasst werden kann.

Die übrigen gemessenen Diffraktogramme können neuen, unbekanntenen Phasen zugeordnet werden, ein Datenbankabgleich lieferte keinen Hinweis auf die Identität der Phasen. Da die zugehörigen Farbpunkte jedoch nahezu dem des Bulkmaterials **1a** entsprechen, ist entweder davon auszugehen, dass die neuen Phasen entweder zufällig eine gleiche Chromatizität wie **1a** aufweisen oder während der Expositionsstudien kein vollständiger Umsatz zur jeweils neuen Phase erreicht wurde und diese wiederum keine Lumineszenz unter den gewählten Bedingungen aufweist.

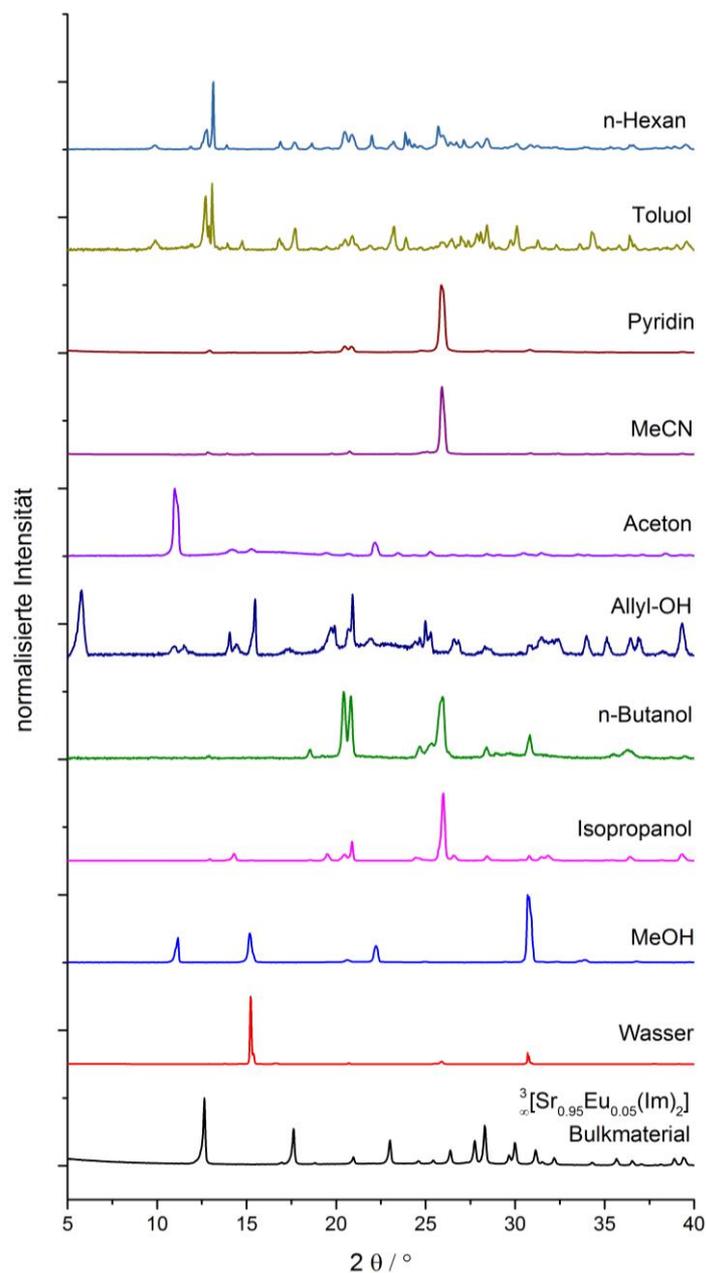


Abb. 3.2-16: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ der zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzspektroskopie nach Exposition von 0,1 mL des jeweiligen Lösungsmittels im Vergleich zum Bulkmaterial ($\text{Cu-K}_\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Das jeweilige Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Generell geben der zeitabhängige Verlust der Lumineszenzintensität für Anregung und Emission sowie die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie Hinweise auf irreversible Reaktionen der jeweiligen Analyten mit ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**).

Zusammenfassend kann das Hybridmaterial ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) somit sowohl als schneller, irreversibler *turn-off*-Detektor für die Analyten H_2O und AllylOH verwendet werden als auch durch den bathochromen *Shift* des Farbpunktes als *turn-off*-Detektor für den Analyten MeOH. Ferner kann **1a** durch die drastische Intensitätssteigerung der Emission als *turn-on*-Detektor für Toluol (+ 106%) und Pyridin (+ 60 %) gesehen werden.

In Analogie zu ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) wurde ebenfalls der Einfluss der acht Lösungsmittel Wasser, MeOH, Aceton, Pyridin, MeCN, CH_2Cl_2 , Toluol sowie Hexan auf die grüne Photolumineszenz von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) untersucht.

Für die beiden polaren und protischen Lösungsmittel H_2O und MeOH kann ebenfalls ein rascher *turn-off*-Effekt für die Lumineszenz von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) beobachtet werden. Wie bereits bei der Wasserexposition von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ist der hier beobachtete *turn-off*-Effekt schneller als die Aufnahme eines Spektrums, die Lumineszenzintensität wird sofort nach der Zugabe vollständig gequencht. Die zugehörigen Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) unter dem Einfluss von H_2O sind in Abbildung 3.2-17 gezeigt.

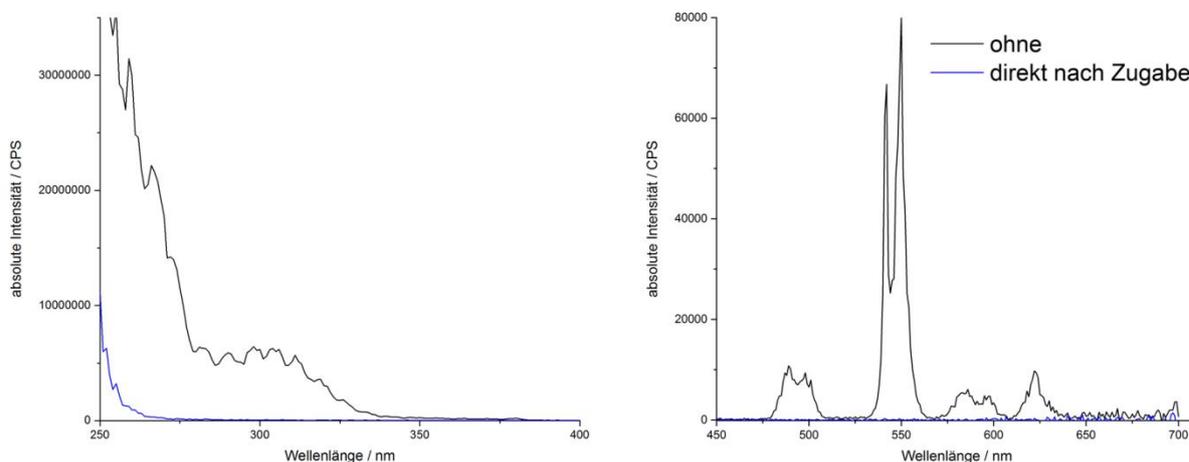


Abb. 3.2-17: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) unter dem Einfluss von 0,1 mL H_2O . [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Weiteres Einwirken von H_2O auf **3** hat ebenfalls keinen weiteren Einfluss auf die Lumineszenz von **3**. Dieser *turn-off*-Effekt ist, wie bereits bei den Expositionsstudien von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) erläutert, vermutlich in der vollständigen Hydrolyse von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$

(3) begründet, und erlaubt so eine irreversible und extrem schnelle Detektion von Wasser, was **3** auch als potentiellen H₂O-Detektor interessant macht. Im Fall der MeOH-Exposition ist der *turn-off*-Effekt etwas langsamer (vgl. Abb. 3.2-18), nach 24 Stunden sind die Intensitäten der Anregung und Emission aber auch auf Werte abgesunken, die nahezu im Untergrundrauschen untergehen. Auch hier spricht ein nahezu vollständiges *Quenching* für eine irreversible Wechselwirkung von MeOH mit **3**.

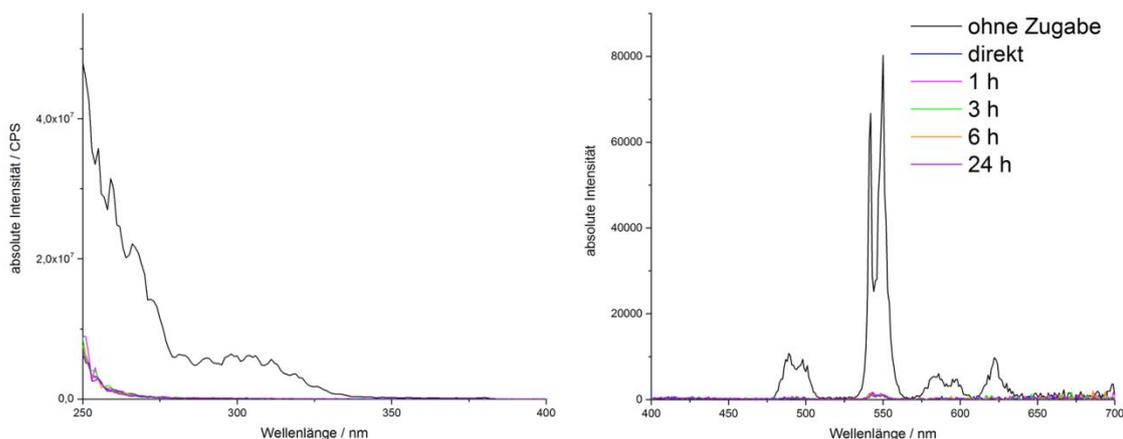


Abb. 3.2-18: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) unter dem Einfluss von 0,1 mL MeOH. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Für die beiden polaren, aprotischen Lösungsmittel Aceton und Pyridin kann ein *turn-on*-Effekt auf die Lumineszenz von **3** beobachtet werden. Für die Aceton-Exposition kann eine Steigerung der Emissionsintensität innerhalb der ersten sechs Stunden um 9% detektiert werden, im Fall der Pyridin-Exposition wird ebenfalls in den ersten sechs Stunden eine maximale Intensitätssteigerung um 28% beobachtet (die zugehörigen Spektren befinden sich in Abb. 3.2-19 und Abb. 3.2-20). In den jeweiligen Anregungsspektren kann ein deutliches Maximum $\lambda_{\text{max.}} = 310$ nm (Pyridin) und $\lambda_{\text{max.}} = 320$ nm (Aceton) beobachtet werden, da in ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) nur der anionische Ligand Im^- vorliegt, können diese Maxima dem anionischen Liganden Im^- zugeordnet werden. Ähnliche Maxima konnten bereits in den Anregungsspektren der Expositionsstudien mit ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{(Im)}_2\text{]}$ (**1a**) (Pyridin- und Toluol-Exposition) beobachtet werden.

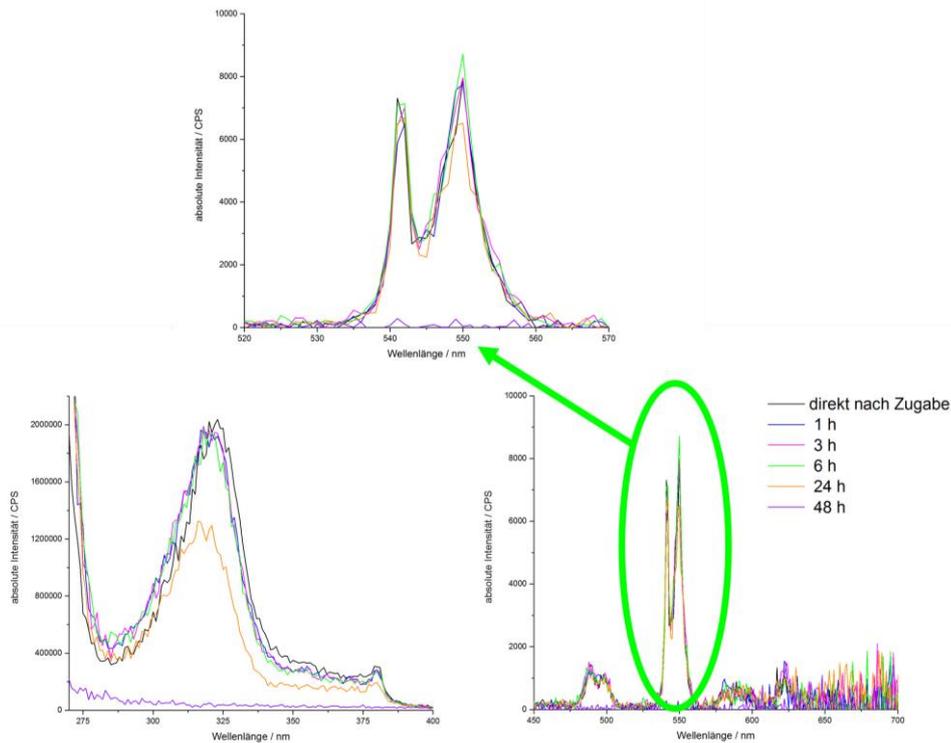


Abb. 3.2-19: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Aceton. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der intensivste Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ der Tb^{3+} -Emission ist vergrößert dargestellt (oben).

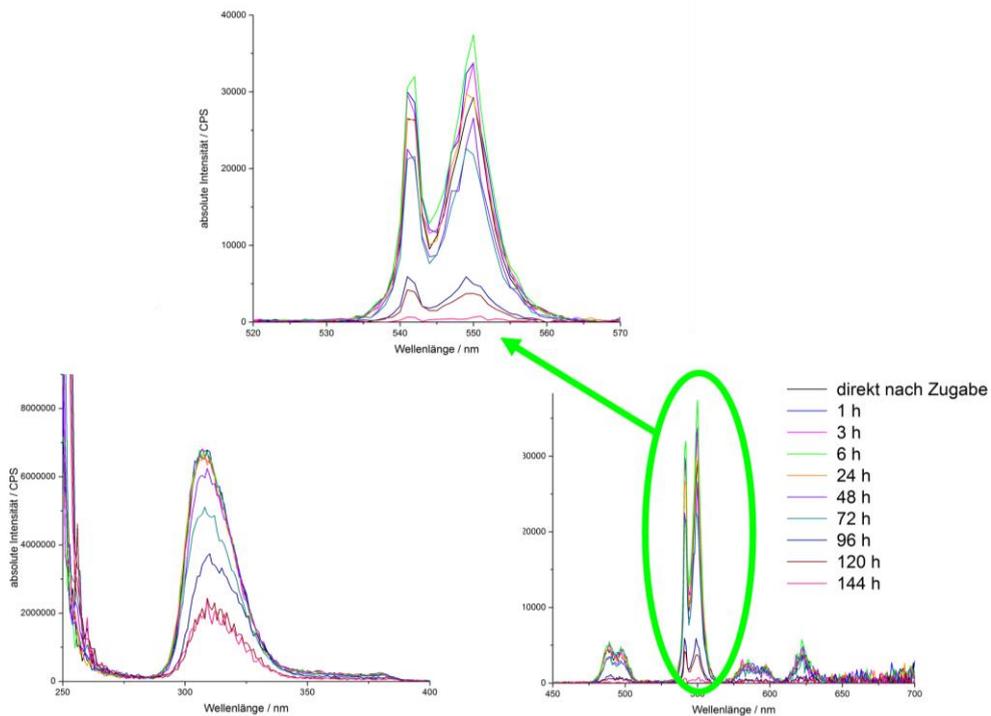


Abb. 3.2-20: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Pyridin. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der intensivste Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ der Tb^{3+} -Emission ist vergrößert dargestellt (oben).

Die unpolaren, aprotischen Lösungsmittel Toluol und Hexan zeigen einen signifikanten *turn-on*-Effekt auf die Lumineszenz von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (**3**). Die zugehörigen Anregungs- und Emissionsspektren sind in Abbildung 3.2-21 und 3.2-22 dargestellt.

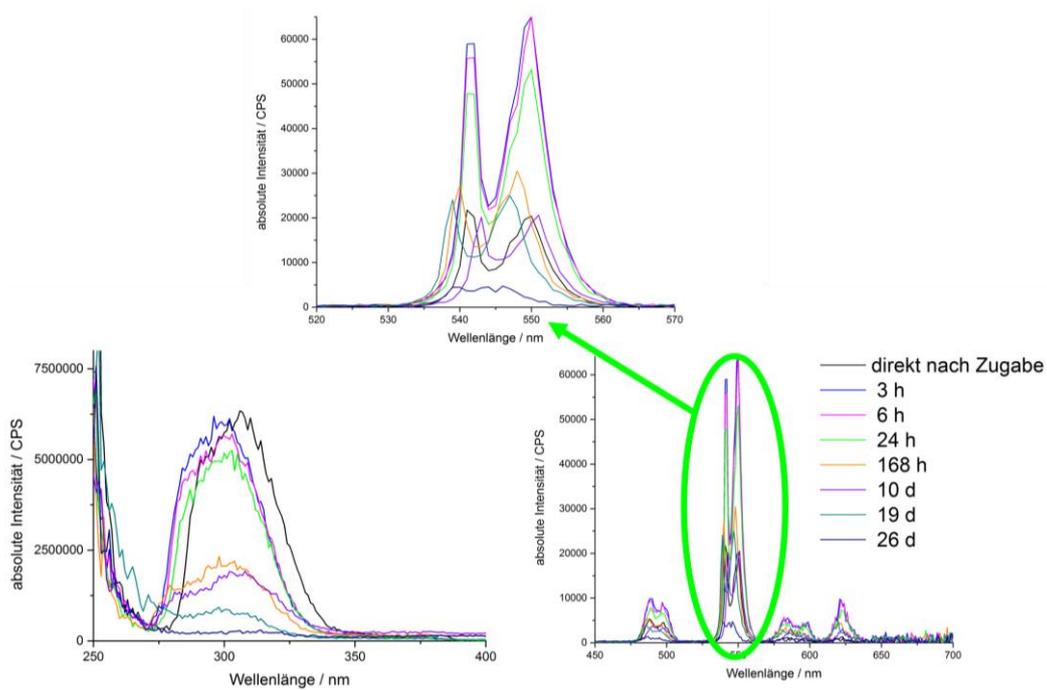


Abb. 3.2-21: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (**3**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Toluol. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der intensivste Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ der Tb^{3+} -Emission ist vergrößert dargestellt (oben).

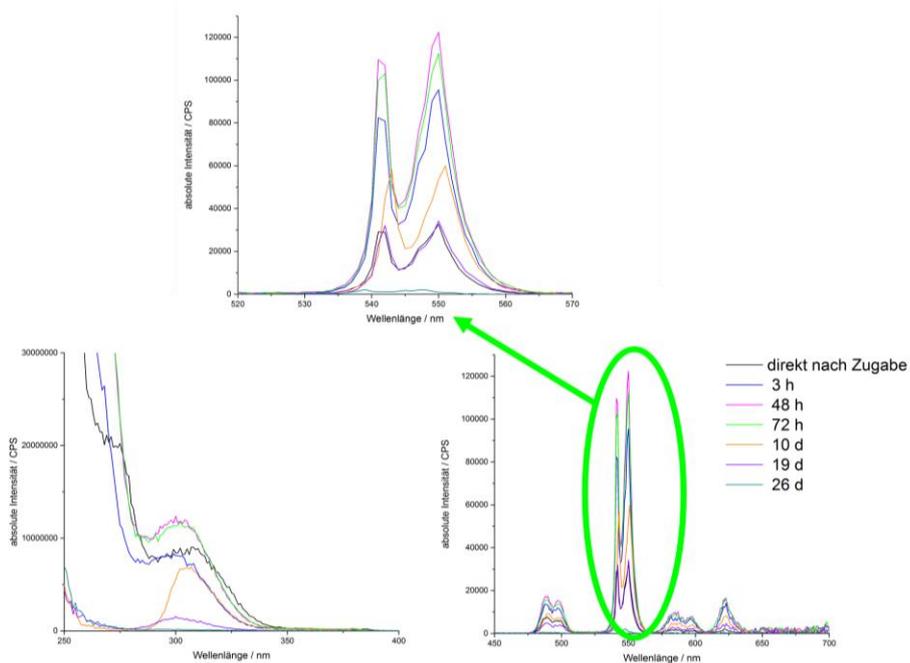


Abb. 3.2-22: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (**3**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Hexan. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der intensivste Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ der Tb^{3+} -Emission ist vergrößert dargestellt (oben).

In Analogie zu den bereits genannten Expositionsstudien wurde der Effekt von MeCN und CH_2Cl_2 als polare, aprotische Solventien auf die Lumineszenz von **3** untersucht. Beide verursachen ebenfalls einen *turn-on*-Effekt auf die Lumineszenz von **3**. Die ursprüngliche Emissionsintensität wird innerhalb der ersten sechs Stunden um 32% durch MeCN-Exposition gesteigert, innerhalb von 96 Stunden steigert sich die Intensität um 37% für den Fall einer CH_2Cl_2 -Exposition (die zugehörigen Spektren befinden sich in Abb. 3.2-23 und 3.2-24).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Wasser und MeOH die signifikantesten *turn-off*-Effekte sowie Toluol und Hexan die signifikantesten *turn-on*-Effekte auf die Lumineszenz von $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) bewirken. Eine schematische Darstellung der Tendenz der beobachteten *turn-on*-Effekte auf die Lumineszenz von **3** ist in Abbildung 3.2-25 gegeben.

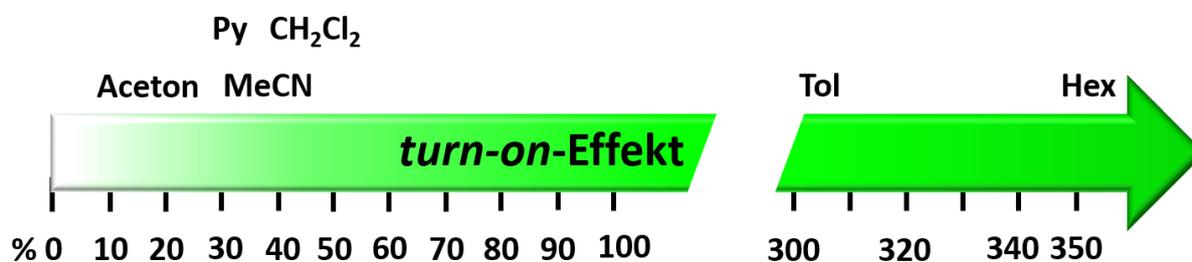


Abb. 3.2-25: Tendenz des *turn-on*-Effekts der Lumineszenz von $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) in den jeweiligen Solventien, bezogen auf die jeweilige maximale Steigerung der Emissionsintensität in %. Mit Py = Pyridin, MeCN = Acetonitril, CH_2Cl_2 = Dichlormethan, Tol = Toluol, Hex = Hexan.

Die Anregungsspektren der Expositionsstudien von $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) (Abb. 3.2-19 bis 3.2-24) zeigen geringe Änderungen für die Anregungsmaxima,^{[101] [158]} somit sind die beobachteten *turn-on*-Effekte vermutlich in Analogie zu den Expositionsstudien von $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) auf eine Reduktion von *Quenching*-Effekten zurückgeführt werden. Neben Reflexionseffekten der Suspensionen kann trotz Aufreinigung noch anhaftendes ImH durch die eingesetzten Lösungsmittel entfernt werden und somit können *Quenching*-Effekte, die durch die NH-Funktion von ImH auftreten können, können reduziert werden. Eine genauere Beschreibung zur Reduktion der *Quenching*-Effekte findet sich bei den Expositionsstudien von $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) zu Beginn des Kapitels. Die Abnahme der *turn-on*-Effekte kann auf Hydrolyse-Effekte durch die gegenüber Luft nicht vollständig dichte Versuchsanordnung erklärt werden (Anhang 2, apparativer Teil).

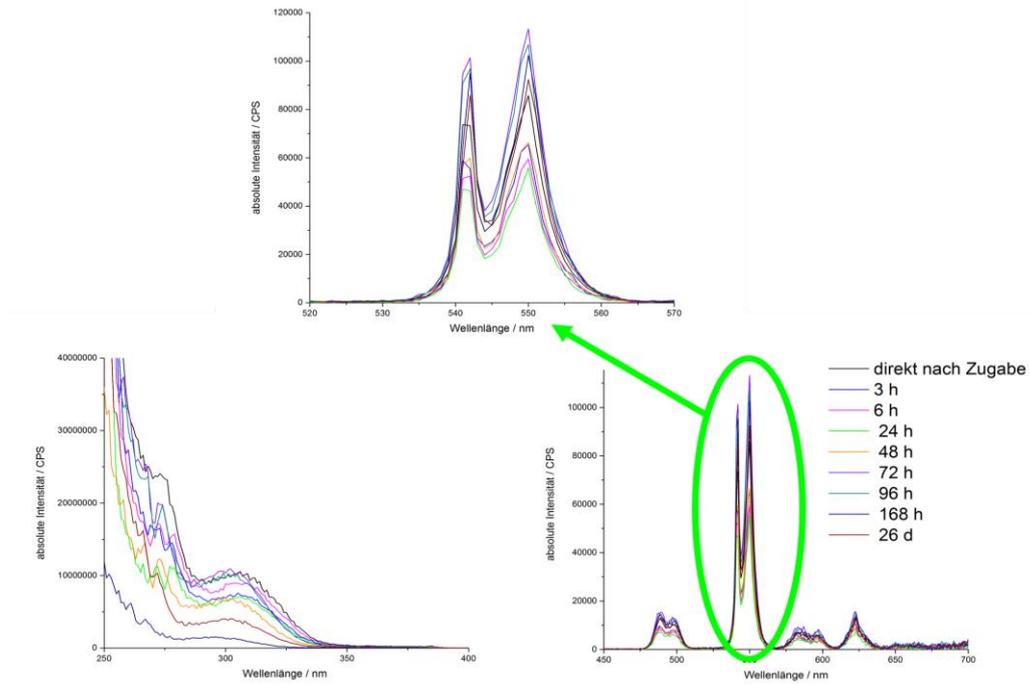


Abb. 3.2-23: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ unter dem Einfluss von 0,1 mL MeCN. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der *turn-on*-Effekt erreicht nach 72 h sein Maximum. Der intensivste Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ der Tb^{3+} -Emission ist vergrößert dargestellt (oben).

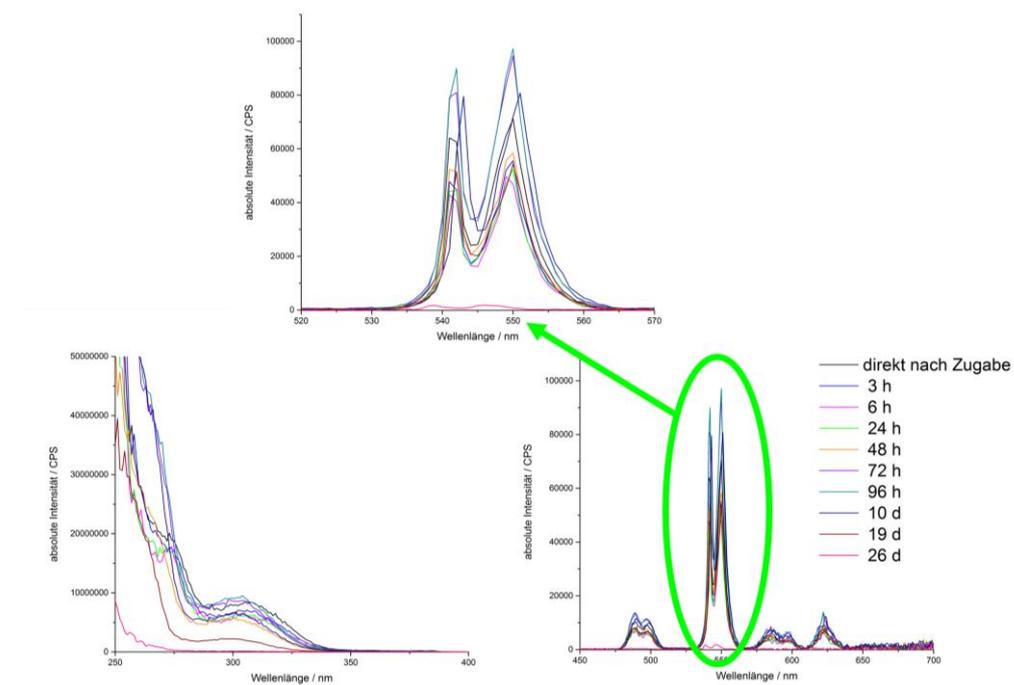


Abb. 3.2-24: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ unter dem Einfluss von 0,1 mL CH_2Cl_2 . [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)]. Der *turn-on*-Effekt erreicht nach 96 h sein Maximum. Der intensivste Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ der Tb^{3+} -Emission ist vergrößert dargestellt (oben).

Um den Einfluss der untersuchten Analyten besser unterscheidbar zu machen, wurden in Anlehnung an die CIE-Norm^[128] die Farbpunkte von **3** in den jeweiligen Lösungsmitteln berechnet. Die erhaltenen Farbpunkte sind in Abbildung 3.2-26 dargestellt.

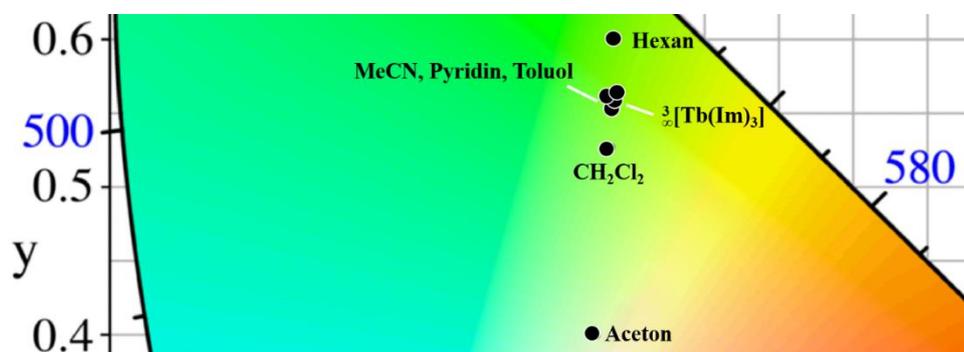


Abb. 3.2-26: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (**3**) in den jeweiligen Lösungsmitteln.

Bei Betrachtung dieser fällt der starke *Shift* des Farbpunktes für die Aceton-Exposition von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (**3**) auf. Da die anderen Solvens-Expositionen zu keiner Änderung des Farbpunktes im Vergleich zu dem des Bulkmaterials **3** führen, lässt sich somit Aceton durch die Bestimmung des Farbpunktes klar von den anderen untersuchten Lösungsmitteln differenzieren.

Um potentielle Reaktionsprodukte von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (**3**) durch die jeweilige Solvens-Exposition nachzuweisen, wurden nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum pulverdiffraktometrische Untersuchungen vorgenommen. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 3.2-27 dargestellt.

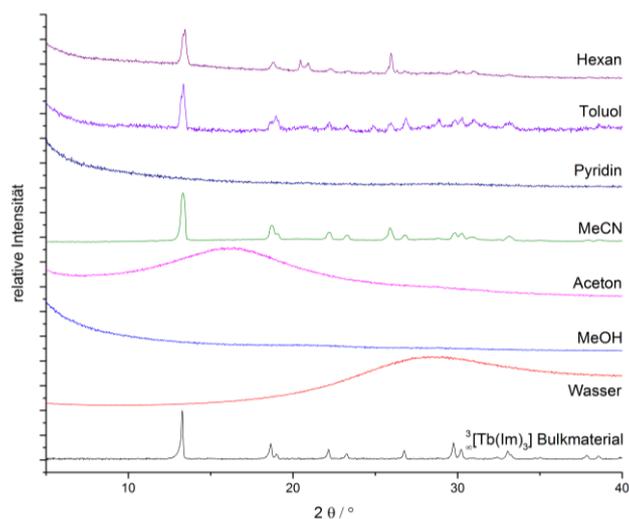


Abb. 3.2-27: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ der zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzspektroskopie nach Exposition von 0,1 mL des jeweiligen Lösungsmittels im Vergleich zum Bulkmaterial ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

Die Rückstände aus der MeCN-, Toluol- und Hexan-Exposition können dem Bulkmaterial **3** zugeordnet werden, die Rückstände der anderen Solvens-Expositionen konnten mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen nicht untersucht werden. Da ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) in den drei Lösungsmitteln MeCN, Toluol und Hexan neben einem *turn-on*-Effekt durch die Ergebnisse der Lumineszenzspektroskopie und der Pulverdiffraktometrie eine Stabilität von > 20 Tagen aufweist, sind MeCN, Toluol und Hexan als Suspensionsmittel für **3** oder als Solventien für spätere *drop-/dip-coating*-Prozesse denkbar. Der zeitabhängige Verlust der Intensitäten für Anregung und Emission gibt aber dennoch einen Hinweis auf eine irreversible Reaktion der untersuchten Analyten mit ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**), möglicherweise auch begründet im Versuchsaufbau (Anhang 2, apparativer Teil).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Hybridmaterial **3** als rascher *turn-off*-Detektor für die polaren, protischen Lösungsmittel H₂O und MeOH sowie als starker *turn-on*-Detektor für die unpolaren, aprotischen Lösungsmittel Toluol und Hexan fungieren kann. Ferner kann der hypsochrome *Shift* des Farbpunktes von **3** in Aceton potentielle Anwendung in dessen Detektion finden.

Neben den Netzwerken ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{(Im)}_2\text{]}$ (**1a**) und ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) wurde der Einfluss der acht Lösungsmittel Wasser, MeOH, Aceton, Pyridin, MeCN, CH₂Cl₂, Toluol sowie Hexan auf die blaue Lumineszenz des MOFs ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH)]}\cdot\text{ImH}$ (**4**) untersucht. Die zeitabhängigen Messungen konnten mit dem Bulkmaterial **4** durchgeführt werden, es bedurfte hier keiner weiteren Aktivierung, was eine mögliche Eignung als potentiellen Detektor/Sensor erleichtern kann.^[102]

Wie bei den Netzwerken ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{(Im)}_2\text{]}$ (**1a**) und ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) führt die Exposition der beiden protischen Lösungsmittel Wasser und MeOH zu einem *turn-off*-Effekt auf die Lumineszenz von ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH)]}\cdot\text{ImH}$ (**4**). Die entsprechenden Anregungs- und Emissionsspektren sind in den Abbildungen 3.2-28 und 3.2-29 zu finden.

Die Lumineszenz von **4** wird durch die Zugabe von Wasser sofort und vollständig in wenigen Sekunden gequencht, wobei die Aufnahme eines Spektrums langsamer als dieser Vorgang ist. Weiteres Einwirken von H₂O auf **4** hat keinen weiteren Einfluss auf die Lumineszenz. Wie bereits bei den Expositionsstudien von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{(Im)}_2\text{]}$ (**1a**) und ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) erläutert, ist der *turn-off*-Effekt auf die Lumineszenz von **4** in den in der vollständigen Hydrolyse von **4** begründet. Somit kann eine irreversible und extrem schnelle Detektion von Wasser durch

alle drei Netzwerke ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) erfolgen.

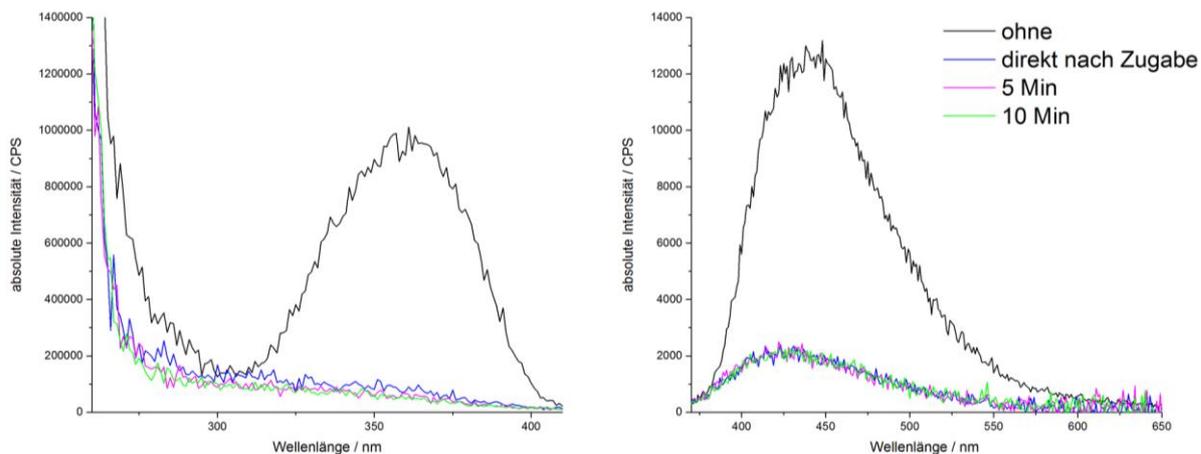


Abb. 3.2-28: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL H_2O . [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Im Vergleich zur Wasser-Exposition von **4** ist der *turn-off*-Effekt durch MeOH schwächer, nach 48 Stunden sind immer noch 65% und nach 10 Tagen 15% der ursprünglichen Emissionsintensität detektierbar (vgl. Abb. 3.2-29).

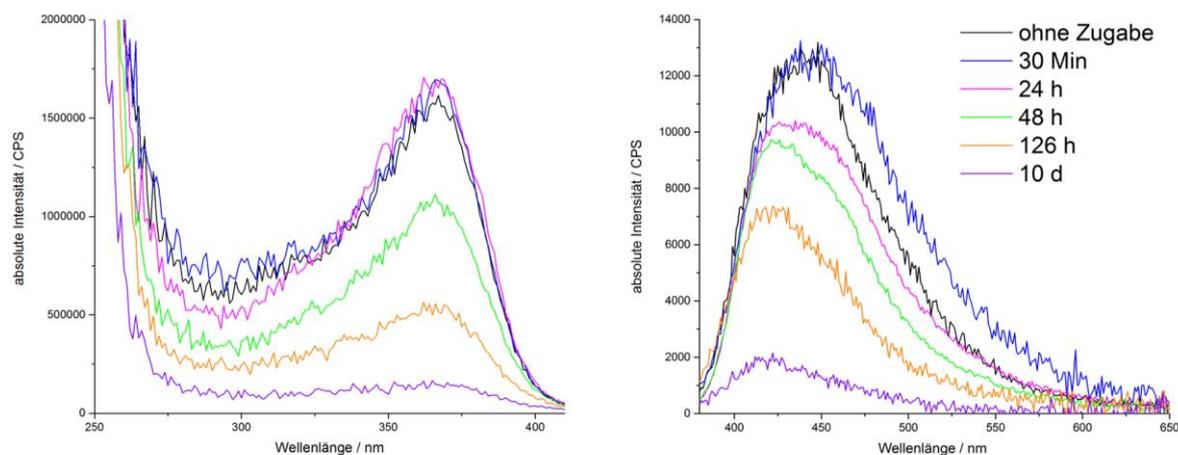


Abb. 3.2-29: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL MeOH. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Weiteres *Quenching* der Lumineszenz von **4** kann für die aprotischen und polaren Lösungsmittel Aceton und Pyridin sowohl für die Anregung als auch für die Emission beobachtet werden. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 3.2-30 und 3.2-31 gezeigt. Ein vollstän-

diger *turn-off*-Effekt liegt im Fall der Aceton-Exposition nach einer Stunde vor, im Fall von Pyridin nach sechs Stunden.

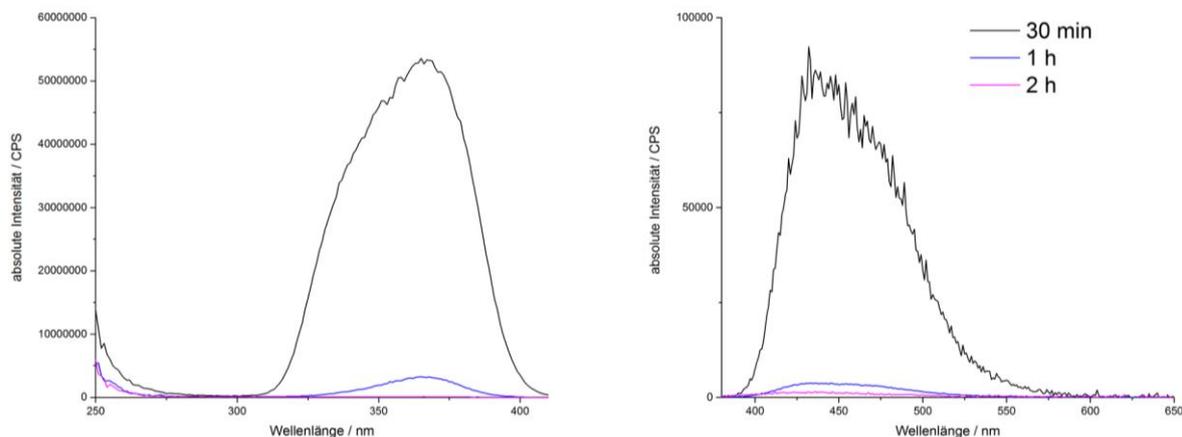


Abb. 3.2-30: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Aceton. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

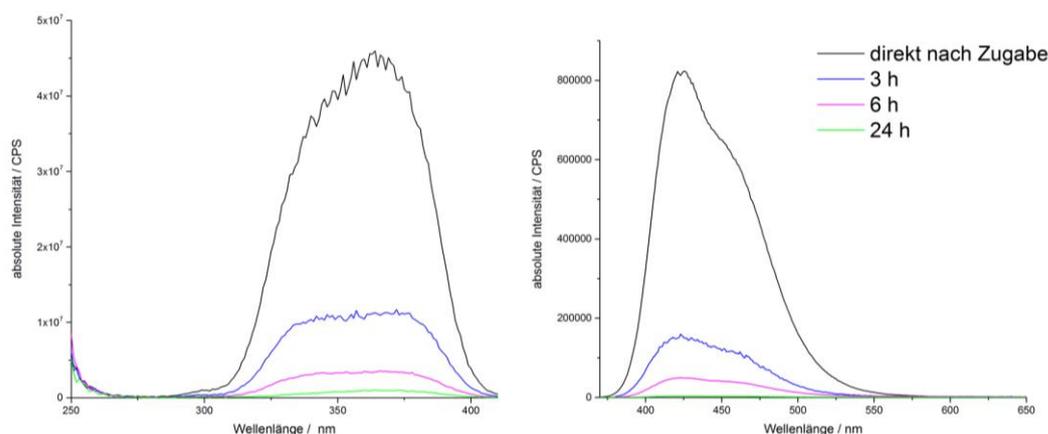


Abb. 3.2-31: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Pyridin. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Die vier Analyten Wasser, MeOH, Aceton und Pyridin bewirken somit *turn-off*-Effekte auf die Lumineszenz von **4**, wobei sich die Stärke der Effekte unterscheidet, was sich in der Dauer bis zum vollständigen *Quenching* zeigt. Der Einfluss von Wasser auf **4** führt bereits nach weniger als drei Sekunden zum vollständigen *Quenching* (vgl. Abb. 3.2-28 sowie die Gesamtaufnahmedauer eines Spektrums). Werden die Zeitspannen bis zum vollständigen *Quenching* der MeOH-, Aceton- und Pyridin-Expositionen in Relation zur diesen drei Sekunden gesetzt, ergeben sich folgenden Verhältnisse im Vergleich zur Wasser-Detektion: 250 000:1 (für MeOH), 1000:1 (für Aceton) und 6000:1 (für Pyridin). Dadurch lassen sich diese vier Analyten voneinander unterscheiden.

Die beobachteten irreversiblen *turn-off*-Effekte können für H₂O und MeOH auf eine schnelle, vollständige Hydrolyse von **4** zurückzuführen sein, für Pyridin ist die Bildung von Ln-Pyridin-Komplexen^[173-176] denkbar, die durch eine Säure-Base-Adduktbildung zwischen der Lewisbase Pyridin und der Lewisäure Ce³⁺ beruht.

Im Gegensatz zu den Netzwerken ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) und ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) führen die Expositionen von ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) mit den unpolaren, aprotischen Lösungsmittel Toluol und Hexan nicht zu einem *turn-on*-Effekt, sondern zu einem schwachen *turn-off*-Effekt auf die Lumineszenz von **4**. Vollständiges *Quenching* ist hier nach 20 Tagen zu beobachten, die zugehörigen sind in Abbildung 3.2-32 und 3.2.-33 dargestellt. Da eine chemische Reaktion von **4** mit diesen beiden Lösungsmitteln chemisch sinnvoll auszuschließen ist, beruht der beobachtete *turn-off*-Effekt vermutlich auf Hydrolyse-Effekten (vgl. Anhang 2, apparativer Teil).

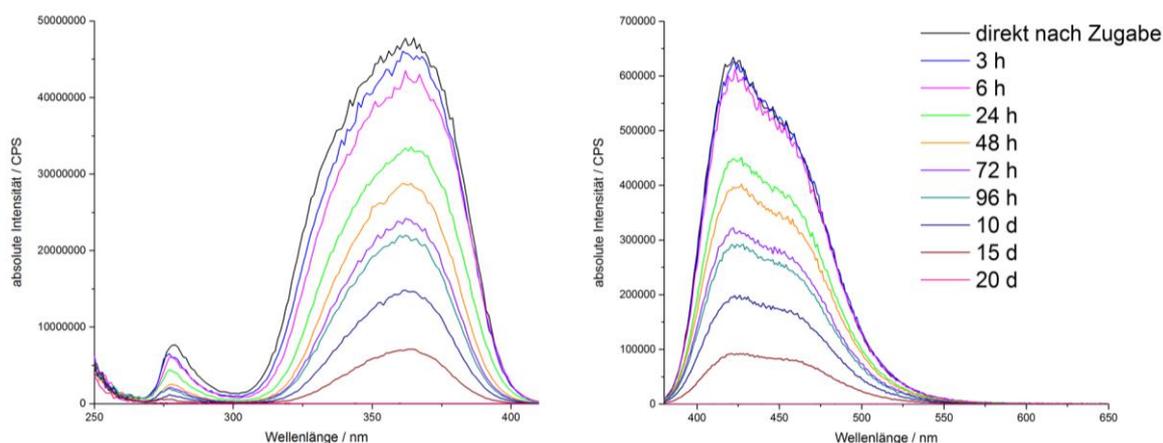


Abb. 3.2-32: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Toluol. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

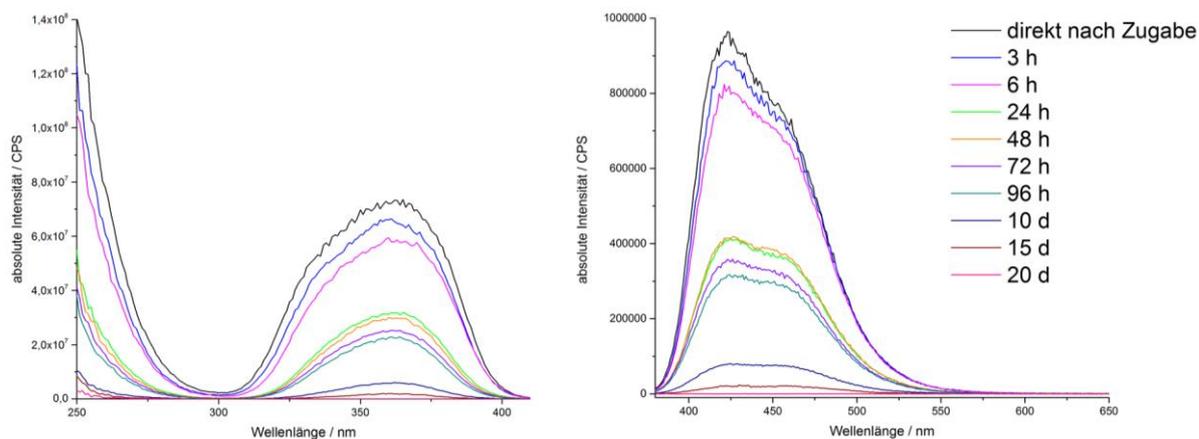


Abb. 3.2-33: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL Hexan. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Für die beiden aprotischen, polaren Lösungsmittel CH_2Cl_2 und MeCN kann ein *turn-on*-Effekt auf die Lumineszenzintensität von **4** beobachtet werden, die zugehörigen Spektren befinden sich in Abbildung 3.2-34 und 3.2-35 sowie im Anhang 4. Im Fall der CH_2Cl_2 -Exposition verstärkt sich die Lumineszenz innerhalb der ersten 10 Minuten nach Expositionsbeginn und intensiviert sich um 30% innerhalb einer Stunde verglichen mit der ursprünglichen Emissionsintensität (Abb. 3.2-34), das Maximum des *turn-on*-Effektes ist nach sechs Stunden erreicht (vgl. Abb. A4-2, Anhang 4). Für MeCN erweist sich der *turn-on*-Effekt als schwächer, die Emissionsintensität verstärkt sich innerhalb von zwei Stunden nach Zugabe um 15% (Abb. 3.2-35).

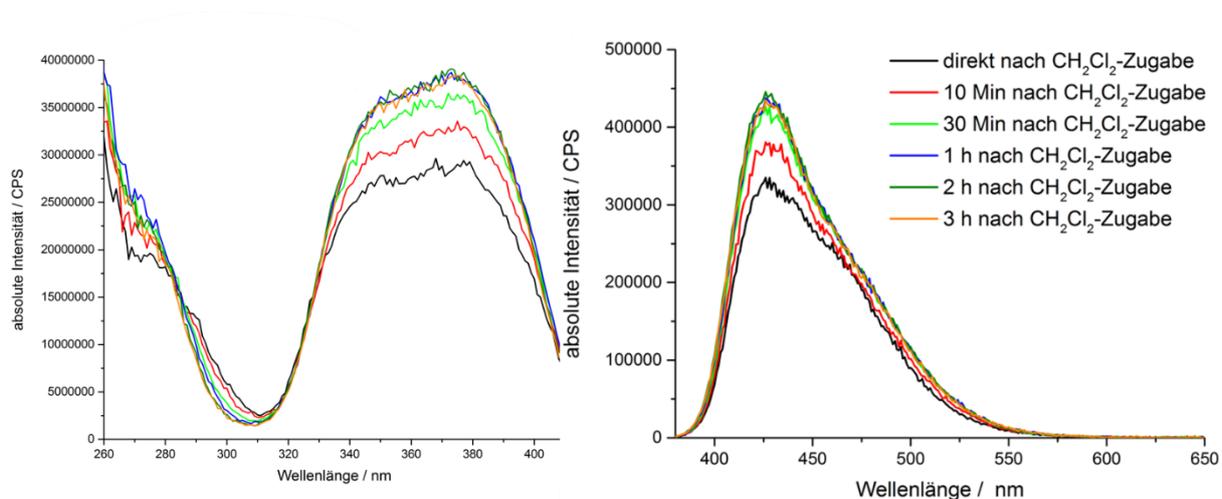


Abb. 3.2-34: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL CH_2Cl_2 mit *turn-on*-Effekt [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

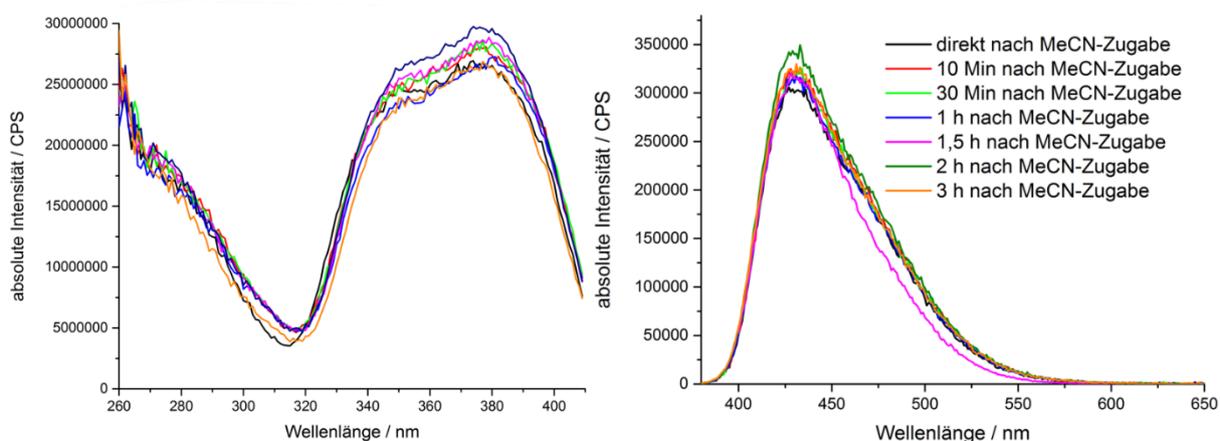


Abb. 3.2-35: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL MeCN mit *turn-on*-Effekt [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Wie bereits bei den *turn-on*-Effekten auf die Lumineszenz der Netzwerke ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) erläutert wurde, sind die *turn-on*-Effekte von CH_2Cl_2 und MeCN auf die Lumineszenz des MOFs ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) auf Wechselwirkungen zwischen der äußeren Oberfläche von **4** und den Analyten CH_2Cl_2 und MeCN sowie auf eine Reduktion von *Quenching*-Effekten zurückzuführen, da in den Anregungsspektren aus Abbildung 3.2-34 und 3.2-35 keine Änderung des Anregungsmaximums von **4** zu beobachten ist.^[102]

Da es sich bei Verbindung **4** jedoch um ein nicht aktiviertes MOF mit intercalierten ImH-Molekülen im Porensystem handelt, spielen auch Wechselwirkungen der Analyten und den intercalierten ImH-Molekülen für die beobachteten *turn-on*-Effekte und *turn-off*-Effekte auf die Lumineszenz von **4** eine Rolle. Durch das Eindringen in die Poren und die daraus resultierende Verdrängung des intercalierten ImH sind zusätzliche Energietransferwege zwischen intercalierten ImH-Molekülen und den Ce^{3+} -Zentren nicht mehr möglich, was die Abnahme der Emissionsintensität bedingen kann. Die Wechselwirkung zwischen festgesetzten nicht-koordinierenden Molekülen in MOF-Strukturen wurde bereits gezeigt.^[21, 177]

Des Weiteren läuft das Eindringen der Analyten in das Porensystem diffusionsgesteuert ab und dauert entsprechend länger für Analyten, die ImH nicht oder nur wenig lösen können. Der gegenüber Luft nicht vollständig dichte Versuchsaufbau (Anhang 2, apparativer Teil) ermöglicht Hydrolyse-Effekte, die in einer Konkurrenzsituation zu der Verdrängung von intercalierten ImH-Molekülen stehen. Für die beobachteten *turn-off*-Effekte auf die Lumineszenz von **4** sowie für die Abnahme der *turn-on*-Effekte kann die Konkurrenz zwischen Hydrolyse und Verdrängungsprozess eine Erklärung liefern. Die Analyten CH_2Cl_2 und MeCN lösen bzw. verdrängen intercalierte ImH-Moleküle schnell genug aus dem Porensystem, um eine Intensitätszunahme durch die Reduktion von *Quenching*-Effekten durch die NH-Funktionen zu ermöglichen. Somit liegen in den Solvens-Expositionen der untersuchten Lösungsmittel und dem MOF ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**), neben Wechselwirkungen zwischen der äußeren Oberfläche von **4** und den Analyten, auch Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmitteln und den ImH-Molekülen in den Poren vor.

Nach der Zugabe des jeweiligen Lösungsmittels und nach Erreichen einer annähernd stabilen Emissionsintensität von **4** in den Lösungsmitteln wurden in Anlehnung an die CIE-Norm die Farbpunkte berechnet.^[128] Die resultierenden Farbpunkte sind in Abbildung 3.2-36 eingezeichnet. Der Farbpunkt von **4** in MeOH weist einen bathochromen *Shift* um > 20 nm auf. Die übrigen Farbpunkte (**4** in Aceton, Pyridin, MeCN, CH_2Cl_2 , Toluol oder Hexan) sind mit dem

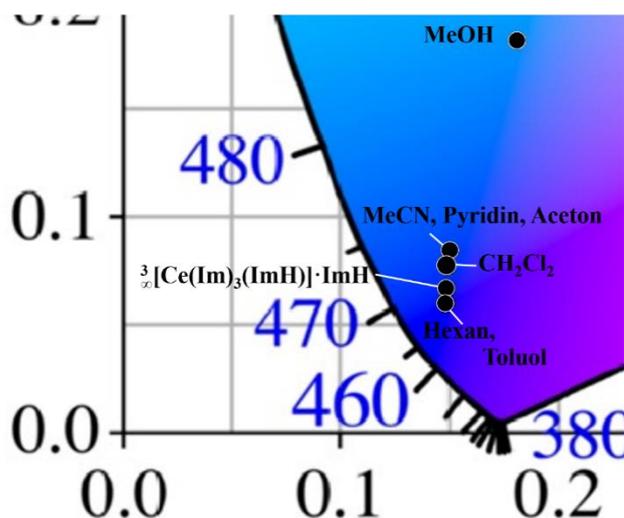


Abb. 3.2-36: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) unter Einfluss der jeweiligen Lösungsmittel.

des Bulkmaterials **4** nahezu identisch. Somit lässt sich MeOH zum einen auf der Zeitskala von Wasser unterscheiden und zum anderen kann MeOH als Analyt durch die Berechnung des Farbpunktes von den anderen untersuchten Lösungsmitteln unterschieden werden. Jedoch ist der bathochrome *Shift* des Farbpunktes von **4** in MeOH nicht mit dem deutlich sichtbaren Farbwechsel von türkis zu orange von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) in MeOH gleichzusetzen.

Um potentielle Reaktionsprodukte und Reste des MOFs **4** nach der Suspension im jeweiligen Solvens nachzuweisen, wurden nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum pulverdiffraktometrische Untersuchungen vorgenommen. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 3.2-37 dargestellt und zeigen, dass die Rückstände der Solvens-Expositionen nicht mehr dem MOF ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) zuzuordnen sind.

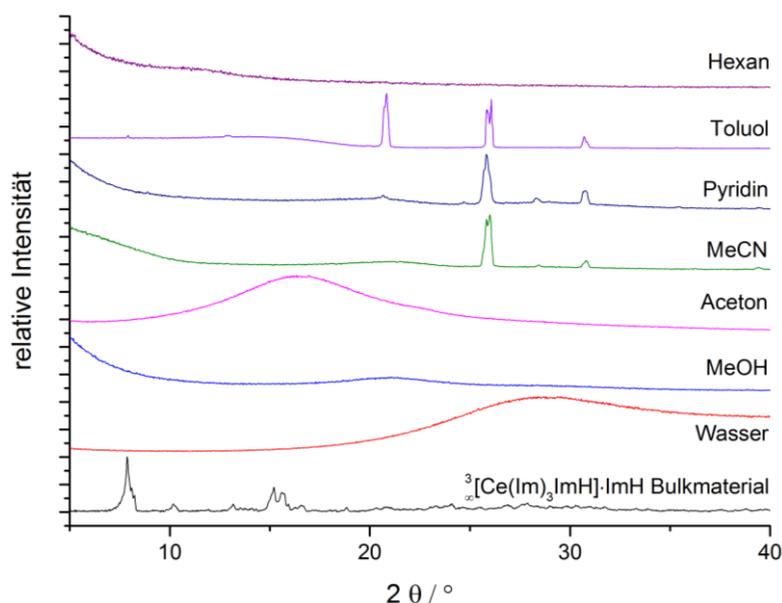


Abb. 3.2-37: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) der zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzspektroskopie nach Exposition von 0,1 mL des jeweiligen Lösungsmittels im Vergleich zum Bulkmaterial ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Das jeweilige Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Die wenigen detektierten Reflexe können über einen Datenbankabgleich unter Vorbehalt dem Liganden 1*H*-Imidazol zugeordnet werden (pdf 00-010-0510), da nicht alle Reflexe des Liganden detektiert werden konnten. Die Abwesenheit der Reflexe kann aufgrund von Vorzugsorientierungen der stark nadelartigen Kristallform des ImH auftreten. Die Kombination aus dem zeitabhängigen Verlust der Lumineszenzintensität des MOFs ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) und den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie gibt einen Hinweis auf eine irreversible Reaktion der jeweiligen Analyten mit dem MOF.

3.2.2 Zeit- und gasabhängige Lumineszenzspektroskopie von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$, ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$

Der Einfluss der vier hauptsächlichen Bestandteile von Luft, nämlich N_2 , O_2 , Ar und CO_2 auf die Photolumineszenz von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Blick auf eine potentielle Eignung als Sensor bzw. Detektor für diese Analyten untersucht.

Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus sowie der Spektrometer-Parameter befindet sich in Anhang 2. Nach Aufnahme der Spektren an den jeweiligen Referenzpunkten und nach 60-minütigem Einwirken der Gase wurde die Probenzelle samt Verbindung wieder evakuiert ($1 \cdot 10^{-5}$ mbar) und nach 65 Minuten ein Referenzspektrum aufgenommen. Die bestimmten Emissionsintensitäten (0-60 Minuten) wurden integriert und anschließend auf das Referenzspektrum normalisiert.

In allen Gasexpositionsstudien der Netzwerke **4**, **3** und **1a** traten Intensitätsschwankungen der gemessenen Emissionsintensitäten auf, die auf apparative Schwierigkeiten zurückzuführen sind. Die Abschätzung des Messfehlers gestaltet sich komplex, da den Intensitätsschwankungen mehrere Ursachen zugrunde liegen können. Während des Flutens bzw. Evakuierens der Probenzelle sowie durch die Vibrationen der Vakuumpumpe kam es zu einer Bewegung der mikrokristallinen Partikel, wodurch sich die Menge an zu untersuchender Substanz im Strahl der Anregungsquelle verändern kann. Ferner können unterschiedliche Partikelgrößen die Lumineszenzintensität beeinflussen,^{[21] [178]} wobei versucht wurde dies durch Vermörsern des jeweiligen Bulkmaterials zu minimieren. Unterschiedliche Schüttdichten der Bulkmaterialien in der Probenzelle können einen zusätzlichen Einfluss auf die Lumi-

neszenzintensität nehmen, was durch eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Bulkmaterials innerhalb der Probenzelle reduziert wurde.

Da für das Gas Argon kein Effekt auf die Lumineszenz der drei Netzwerke zu erwarten war, aber für dieses Gas dennoch Intensitätsschwankungen beobachtet werden konnten, wurden apparative Fehler von $\pm 10\%$ angenommen.

Die beobachteten Effekte auf die Lumineszenz von ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**), ${}^3\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\infty[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) können trotz der apparativ bedingten Schwankungen als Trends angesehen werden, da eine generelle Auswirkung der Gas-Expositionen auf die drei Netzwerke gezeigt werden konnte (*proof of principle*).

Die Ergebnisse der zeit- und gasabhängigen Lumineszenzspektroskopie von ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) und ${}^3\infty[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) sind in den Abbildungen 3.2-38 bis 3.2-41 dargestellt.

Das MOF ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) konnte ohne weitere Aktivierung eingesetzt werden, was eine mögliche Eignung als potentiellen Detektor/Sensor erleichtern kann.^[102] Die Ergebnisse der zeit- und gasabhängigen Lumineszenzspektroskopie sind in Abbildung 3.2-38 dargestellt.

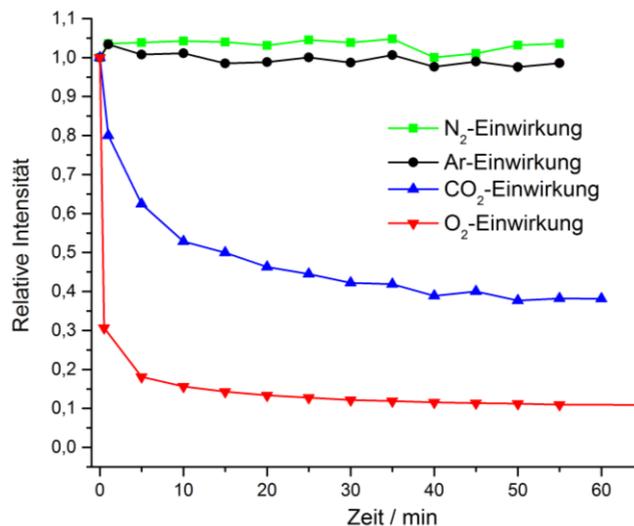


Abb. 3.2-38: Zeitabhängige integrierte und normierte Emissionsintensitäten von ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss der vier Gase N₂, Ar, CO₂ und O₂.

Anhand von Abbildung 3.2-38 ist ersichtlich, dass die Exposition von O₂ auf ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) innerhalb von wenigen Sekunden zu einem massiven Verlust der Emissionsintensität von 70%, führt, nach einer Expositionsdauer von fünf Minuten hat die Intensität um 85% der ursprünglichen Intensität abgenommen. Die Abnahme kann als

asymptotische Funktion beschrieben werden und erreicht nach 60 Minuten 10% der ursprünglichen Intensität.

Für die CO₂-Exposition auf **4** kann ein weniger ausgeprägter *turn-off*-Effekt beobachtet werden. Die Intensität verringert sich innerhalb der ersten fünf Minuten um 35% und nach einer Gesamtexpositionsdauer von 60 Minuten beträgt die Intensität 45% der ursprünglichen Intensität. Die CO₂-Exposition zeigt ebenso wie die O₂-Exposition einen asymptotischen Verlauf. Hierbei wird aber darauf hingewiesen, dass der Effekt von O₂ auf die Lumineszenz von **4** eindeutiger und spontaner abläuft. Die beobachteten *turn-off*-Effekte können durch eine direkte Wechselwirkung der oxophilen Ce³⁺-Lumineszenz-Zentren in ³[Ce(Im)₃ImH]·ImH (**4**) mit den beiden sauerstoffhaltigen Gasen O₂ und CO₂ entstehen. Durch die Wechselwirkung der Gase mit den Lumineszenz-Zentren können die Lumineszenzprozesse verringert oder gequenchet werden, was sich in einer Abnahme und letztendlich in einem Verlust der Emissionsintensität äußern kann.

Der nach dem Fluten der Messzelle erreichte Druck von 750 mmHg wurde während der Gasexpositionen überwacht (Anhang 2, apparativer Teil). Bei der CO₂-Exposition auf ³[Ce(Im)₃ImH]·ImH (**4**) wurde eine Abnahme um 12,3 mmHg innerhalb der ersten 60 Minuten detektiert werden konnte, nach insgesamt 24 Stunden war der Druck um insgesamt 43,0 mmHg gefallen. Die erhaltenen Werte sind in Einklang mit den Equilibrierzeiten, die in BET-Experimenten beobachtet werden konnten.^[102] Durch die Verwendung des nicht aktivierten MOFs ³[Ce(Im)₃ImH]·ImH (**4**) ist das Porensystem teilweise durch intercalierte ImH-Moleküle blockiert und ein Eindringen der untersuchten Gase in das Porensystem läuft daher zum Großteil diffusionsgesteuert ab. Die größere räumliche Ausdehnung des dreiatomigen CO₂ im Vergleich zum zweiatomigen O₂ führt aufgrund des höheren kinetischen Querschnitts von CO₂ zu einer langsameren Diffusion des Analyten CO₂ in ³[Ce(Im)₃ImH]·ImH (**4**), was sich in einer langsameren und weniger stark ausgeprägten Intensitätsabnahme über die Zeit niederschlagen kann. Möglicherweise liefert dies eine Erklärung für die weniger ausgeprägte Detektion und den verzögerten Einfluss von CO₂ auf die Lumineszenz von **4** im Vergleich zu O₂.

Um eine mögliche Reversibilität des *turn-off*-Effektes der beiden sauerstoffhaltigen Gase auf die Lumineszenz von **4** nachzuweisen, wurde die Probenzelle nach 72 Stunden Gasexposition wieder evakuiert und ein finales Spektrum aufgezeichnet. Die beobachtete Emissionsintensi-

tät stimmt jedoch mit den verminderten Intensitäten nach der Exposition von O₂ und CO₂ überein, die beobachteten *turn-off*-Effekte sind also irreversibel.

Da sich die zwei Gase O₂ und CO₂ durch die unterschiedlichen Zeitspannen und Intensitätsabnahmen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Lumineszenz von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) klar differenzieren lassen, könnte **4** als potentieller Detektor dienen, um diese Gase zu unterscheiden. Hinsichtlich des Verhältnisses von O₂ und CO₂ in Luft, könnte das Ce-MOF **4** als Detektor für O₂ in trockener Luft genutzt werden, da die geringe Menge an CO₂ in Luft das Ergebnis mit einer Abweichung von weniger als einem Prozent beeinflussen würde.^[102]

Für die Gase N₂ und Ar konnten Intensitätsfluktuationen von bis zu vier Prozent beobachtet werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist von keinem Einfluss dieser beiden Gase auf die Lumineszenz von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) auszugehen.

Um mögliche chemische Prozesse durch die O₂- bzw. CO₂-Expositionen über 72 Stunden auf $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) zu überprüfen, wurde das Netzwerk **4** nach Entfernen des jeweiligen Gases im Vakuum mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 3.2-39 gezeigt. Die Hauptreflexe des Netzwerkes **4** sind in beiden Diffraktogrammen auch nach Gasexposition zu beobachten, somit bleibt die Kristallstruktur von **4** auch unter dem Einwirken der Gase O₂ und CO₂ erhalten. Deshalb ist von keiner chemischen Reaktion zwischen dem MOF **4** und den beiden sauerstoffhaltigen Gasen O₂ bzw. CO₂ auszugehen, sondern von einer möglichen Chemisorption, die nicht durch simples Evakuieren rückgängig gemacht werden kann.

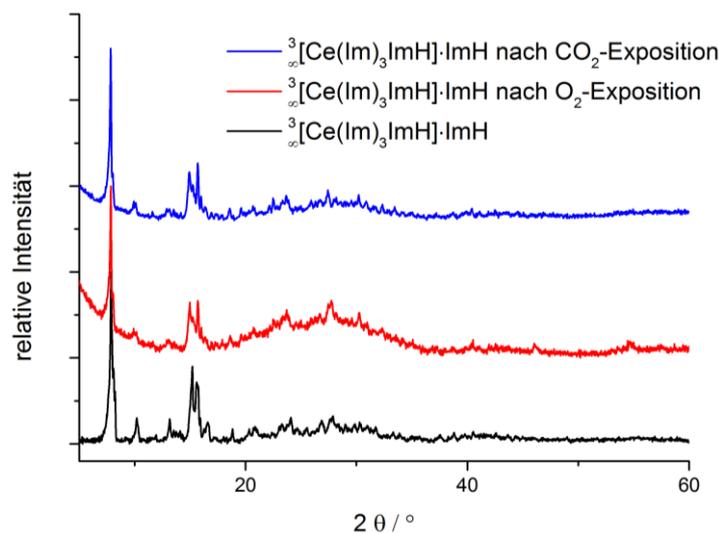


Abb. 3.2-39: Pulverdiffraktogramme von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) nach Exposition mit CO₂ (nach 72 h, blau) und O₂ (nach 72 h, rot) im Vergleich zum Diffraktogramm des Bulkmaterials (schwarz).

Die hohe Oxophilie der Ce^{3+} -Ionen macht eine direkte Wechselwirkung zwischen den beiden Gasen wahrscheinlich, die zu einer Verringerung oder zum vollständigen Verlust der Lumineszenz von ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) führt.

Neben dem bereits beschriebenen MOF ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) wurden auch die Netzwerke ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) bezüglich des Einflusses von N_2 , O_2 , Ar und CO_2 auf ihre Photolumineszenz hin untersucht. Die Ergebnisse der zeit- und gasabhängigen Lumineszenzspektroskopie sind in Abbildung 3.2-40 dargestellt.

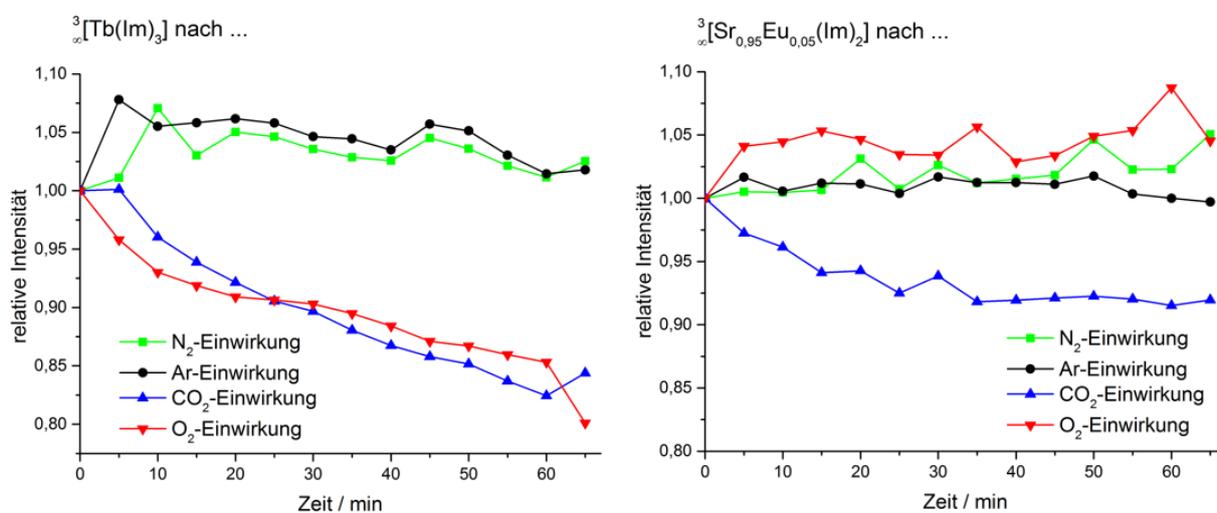


Abb. 3.2-40: Zeitabhängige integrierte und normierte Emissionsintensitäten von ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) (links) sowie von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) (rechts) unter dem Einfluss der vier Gase N_2 , Ar, CO_2 und O_2 . Der Messpunkt nach 65 Minuten wurde nach Entfernen des jeweiligen Gases und Evakuieren der Probenzelle aufgenommen.

Anhand von Abbildung 3.2-40 (links) ist erkennbar, dass für die Exposition der Gase N_2 und Ar auf ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) Intensitätsfluktuationen von bis zu sieben Prozent beobachtet werden konnten. Im Rahmen der Messgenauigkeit können diese Schwankungen als nicht relevant erachtet werden und somit ist kein Einfluss der Gase N_2 und Ar auf die Lumineszenz von **3** gegeben.

Der zeitliche Verlauf der Emissionsintensitäten während der Expositionen von O_2 und CO_2 auf ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) zeigt einen annähernd linearen Intensitätsverlust von 20% für O_2 und von 16% für CO_2 , innerhalb der Expositionsdauer von 60 Minuten. Im Rahmen der Messgenauigkeit können die Abnahmen der Emissionsintensitäten als *turn-off*-Effekt der beiden sauerstoffhaltigen Gase auf die Lumineszenz von ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) gewertet werden.

In Abbildung 3.2-40 (rechts) sind die zeitabhängigen integrierten und normierten Emissionsintensitäten von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) unter dem Einfluss der vier Gase N_2 , Ar, O_2 und CO_2 gezeigt. Für den Einfluss der Gase N_2 , Ar, O_2 auf **1a** konnten Intensitätsfluktuationen von bis

zu neun Prozent beobachtet werden. Im Rahmen der oben beschriebenen Messgenauigkeit ist somit kein Einfluss der Gase N_2 , Ar und O_2 auf die Lumineszenz von **1a** gegeben. Der zeitliche Verlauf der Emissionsintensitäten während der CO_2 -Exposition auf **1a** weicht zwar von denen der bereits beschriebenen Gas-Expositionen von N_2 , Ar und O_2 ab, die für die CO_2 -Exposition gemessenen Werte liegen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit und der Einfluss von CO_2 auf die Lumineszenz von **1a** ist somit nicht gegeben.

Aufgrund der hohen Oxophilie der Eu^{2+} -Lumineszenz-Zentren in ${}^3_∞[Sr_{0.95}Eu_{0.05}(Im)_2]$ (**1a**) überrascht die Stabilität dieser Koordinationsverbindung gegenüber O_2 und CO_2 , da zu Beginn des Experiments davon ausgegangen wurde, dass eine mögliche Wechselwirkung der beiden sauerstoffhaltigen Gase zu einer Verminderung oder gar zu einem vollständigen Verlust der Emissionsintensität von **1a** führt. Möglicherweise ist die Stabilität in der dichten Kristallstruktur von **1a** begründet,^[97] die eine Interaktion zwischen O_2 - bzw. CO_2 -Molekülen mit den Eu^{2+} -Zentren durch ein fehlendes porenartiges System erschwert und zu einer reinen Oberflächenwechselwirkung zwischen dem jeweiligen Gas und Eu^{2+} führt.

${}^3_∞[Tb(Im)_3]$ (**3**) wurde für 48 Stunden unter O_2 - und CO_2 -Exposition belassen, um eine mögliche Reversibilität des *turn-off*-Effektes zu untersuchen. Nach anschließender Entfernung des jeweiligen Gases im Vakuum, wurde jeweils ein finales Spektrum aufgezeichnet. In beiden Fällen konnte eine weitere Abnahme der Emissionsintensität um 50% im Vergleich zur zuletzt detektierten Intensität (65 Minuten) festgestellt werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen bestätigt sich der *turn-off*-Effekt der beiden Gase O_2 und CO_2 auf die Lumineszenz von ${}^3_∞[Tb(Im)_3]$ (**3**).

Ebenso wurden die Gas-Expositionen von O_2 und CO_2 auf ${}^3_∞[Sr_{0.95}Eu_{0.05}(Im)_2]$ (**1a**) jeweils für 48 bzw. 72 Stunden weiter bestehen gelassen, die Probenzelle wurde anschließend evakuiert und es wurde erneut ein finales Spektrum aufgezeichnet. Die beobachteten Emissionsintensitäten stimmten jedoch mit den Intensitäten nach der Exposition von O_2 und CO_2 nach 60 Minuten überein. Ein Einfluss der beiden sauerstoffhaltigen Gase O_2 und CO_2 auf die Emissionsintensität von ${}^3_∞[Sr_{0.95}Eu_{0.05}(Im)_2]$ (**1a**) konnte im Rahmen der Messbedingungen nicht festgestellt werden.

Um den Einfluss der beiden Gase O_2 und CO_2 auf die Netzwerke ${}^3_∞[Tb(Im)_3]$ (**3**) und ${}^3_∞[Sr_{0.95}Eu_{0.05}(Im)_2]$ (**1a**) nach 48 bzw. 72 Stunden weiter zu untersuchen, wurden die Verbindungen **3** und **1a** nach der Exposition und anschließendem Entfernen des jeweiligen Gases im Vakuum mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht. Die erhaltenen

Diffraktogramme sind in Abbildung 3.2-41 gezeigt und bestätigen den Erhalt der Kristallstrukturen beider Netzwerke **3** und **1a** nach Einwirken der sauerstoffhaltigen Gase O₂ und CO₂.

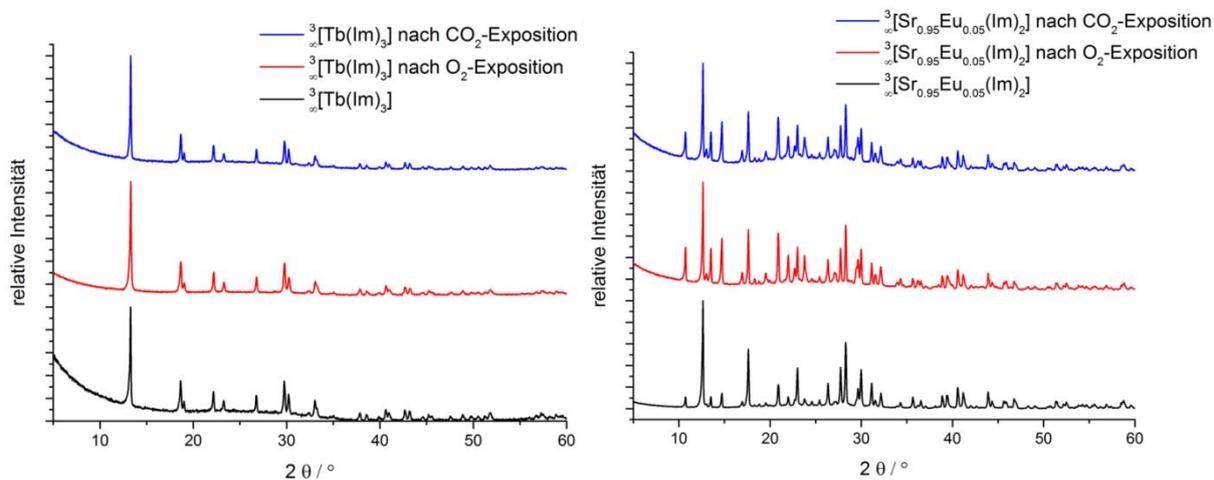


Abb. 3.2-41: Pulverdiffraktogramme von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) nach der Exposition von CO₂ (nach 48 h, blau) und O₂ (nach 48 h, rot) im Vergleich zum Diffraktogramm des Bulkmaterials (schwarz) (links); Pulverdiffraktogramme von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) nach der Exposition von CO₂ (nach 72h; blaue Kurve) und O₂ (nach 48 h, rote Kurve) im Vergleich zum Diffraktogramm des Bulkmaterials (schwarz) (rechts).

Ferner konnte keine Druckänderung des jeweiligen Anfangsdrucks von 750 mmHg für die O₂- und für die CO₂-Exposition auf ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) beobachtet werden, die gemessenen Drücke lagen im Bereich von 750 ± 2 mmHg. Da aber im Fall der O₂- und CO₂-Exposition ein *turn-off*-Effekt auf die Emissionsintensitäten von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) gezeigt werden konnte, ist dennoch von einer Wechselwirkung der sauerstoffhaltigen Gase mit dem Netzwerk **3** auszugehen. Eine Kombination von Physisorption und Chemisorption der beiden Gase O₂ und CO₂ und den zugänglichen Lumineszenz-Zentren auf der äußeren Oberfläche von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) liegt vermutlich vor. Die Irreversibilität des *turn-off*-Effektes spricht zudem für eine Chemisorption. Durch die geringe Anzahl an Lumineszenz-Zentren auf der äußeren Oberfläche ist die Zahl der Wechselwirkungen, die die Lumineszenzintensität beeinflussen, gering und ebenso die damit verbundene Volumenänderung, *ergo* wird kein merklicher Druckverlust festgestellt. Gleiches gilt auch für die O₂- und CO₂-Exposition von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), jedoch führen die Wechselwirkungen der beiden Gase zu keinem merklichen Einfluss auf die Lumineszenzintensität von **1a**.

3.3 Erdalkali-/Selten-Erd-Imidazolate als Wirtsgitter für intrinsisch lumineszierende Ln-Ionen

Durch die Verwendung der Erdalkali-Wirtsgitter ${}^3[\text{EA}(\text{Im})_2]$ [EA = Sr (**1**), Ba (**5**)] gelang in früheren Arbeiten zum einen die Synthese der Mischkristallreihe ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$), die enorme Quantenausbeuten sowie eine türkisfarbene Emissionsfarbe durch das Lanthanidion Eu^{2+} aufweist.^[97] Die spektroskopischen Eigenschaften des Eu^{2+} basieren auf den paritätserlaubten $4f-5d$ -Übergängen (*vice versa*). In Kombination mit einem LMCT (*ligand-to-metal-charge-transfer*) des anionischen Liganden Im^- werden für die Mischkristalle ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) Quantenausbeuten von 60 bis 93% erreicht.^[97] Näheres zu den photo-physikalischen Prozessen in lanthanidhaltigen Koordinationsverbindungen und MOFs findet sich in Kapitel 2.4.

Zum anderen erfolgte in früheren Arbeiten durch das Einbringen des Eu^{2+} -Ions in das Wirtsgitter ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) in den erhaltenen Verbindungen ${}^3[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0,01$ bis $0,2$) eine Emission des Eu^{2+} im gelben Spektralbereich.^[98] Der größere Radius der Ba^{2+} -Ionen im Wirtsgitter ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) führt zu einer verringerten Kristallfeldaufspaltung und zu einer energetischen Absenkung der $5d$ -Niveaus des Eu^{2+} im Vergleich zur Mischkristallreihe ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$), die mit einer Änderung der Emissionsfarbe einhergeht.

Eine steigende Diskrepanz zwischen Wirtsgitterion und eingebrachtem Ion bezüglich des Ionenradius sowie der Valenz konnte mit ${}^2[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:\text{Ce}^{3+}$ und ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:\text{Tb}^{3+}$ gezeigt werden. Die Emissionen der intrinsisch lumineszierenden Ionen Ce^{3+} und Tb^{3+} verlieren in den Sr-Wirtsgittern aufgrund der Diskrepanz in Wertigkeit und Ionenradius massiv an Intensität.^[99] Durch Adduktbildung aus den wasserfreien Lanthanidchloriden und dem ditopischen Linker 4,4'-Bipyridin (bipy) gelang die Ausbildung der Mischkristallreihe ${}^2[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$, $0 \leq x, y \leq 0,5$. Die erhaltenen Mischkristalle weisen in quantitativer Abhängigkeit der beiden Ln^{3+} -Ionen ein mögliches Farbtuning von grün über orange zu rot auf.^[90]

In Anlehnung an die oben vorgestellten lumineszierenden Materialien werden in den nachfolgenden Unterkapiteln 3.3.1 – 3.3.7 die Ergebnisse von Dotierungs- bzw. Mischungsexperimenten von verschiedenen Imidazolol-Netzwerken der Erdalkali- sowie Selten-Erd-Metalle als Wirtsgitter und den eigenschaftsrelevanten Lanthanidionen Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} und Yb^{3+} als Fremdionen gezeigt. Über den Grad einer Dotierung hinaus, worunter man im

Allgemeinen eine Fremddionenkonzentration von $\leq 1\%$ versteht,^[103] wurden hierbei auch größere Mengen an Fremddionen sowie das Auftreten von Phasengrenzen untersucht.

In Rahmen dieser Arbeit wurden neben den beiden neuen Koordinationspolymeren ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x \text{ ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) auch die bekannten Erdalkali-Imidazolate ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**),^[99] ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ ^[97] (**1**) und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ ^[98] (**5**) und die Selten-Erd-Imidazolate ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**),^[139] ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}] \cdot 0.5 \text{ ImH}$ (**10**),^[139] ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ ^[101] (**3**) und ${}^3[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**),^[102] Pr (**11**),^[179] Nd (**12**),^[139] Sm (**13**)] als potentielle Wirtsgitter für die intrinsisch lumineszierenden Ln-Ionen Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} und Yb^{3+} untersucht. In Tabelle 3.3-1 sind die verwendeten Imidazolat-Netzwerke aufgelistet. Die strukturelle Charakterisierung von ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ (**13**) konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals beschrieben werden.

Alle in Tabelle 3.3-1 gezeigten Verbindungen bilden mit dem Liganden 1*H*-Imidazol homoleptische Strukturen aus und neben den beiden neuen Koordinationspolymeren ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x \text{ ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) konnten die übrigen Netzwerke durch Müller-Buschbaum,^[101] Zurawski^[97, 99, 102, 107, 139] und Rybak^[98] bereits synthetisiert und charakterisiert werden.

Es handelt sich hierbei um teilweise selbst nicht-lumineszierende Wirtsgitter, wie die Erdalkali-Imidazolate ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^3[\text{EA}(\text{Im})_2]$ [$\text{EA} = \text{Sr}$ (**1**), Ba (**5**)] oder wie die Selten-Erd-Imidazolate ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x \text{ ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**). Im Fall der Gd-Netzwerke ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}] \cdot 0,5(\text{ImH})$ (**10**) liegen die angeregten 4*f*-Zustände von $\text{Gd}^{3+} > 49000 \text{ cm}^{-1}$ ($< 204 \text{ nm}$) energetisch so hoch,^[132] dass diese nicht mit den anregten Zuständen der dotierten Ionen wechselwirken können.

Ferner wurden die im sichtbaren Bereich emittierenden Imidazolate ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) (grün) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) (blau) auf ihre Eignung als Wirtsgitter untersucht, um durch additive Farbmischung der Emissionsfarben des jeweiligen Wirtsgitters und der Emission der hinzugefügten Ionen neue Emissionsfarben zu erhalten.

Die beiden Verbindungen **3** und **4** sind MOFs mit mikroporösen Eigenschaften: ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) zeigt eine bevorzugte Aufnahme von NH_3 ($92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 4,5 \text{ Massen-\%}$) bei 4.5 bar NH_3 bei Raumtemperatur, während ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) eine bevorzugte Aufnahme von CO_2 von $160 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und eine mittlere Oberfläche $S_{\text{BET}} = 480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei -75°C aufweist.^[102, 158]

Die beiden zu ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) isotypen Verbindungen ${}^3[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Pr}$ (**11**), Nd (**12**)] wurden als potentielle NIR-aktive Wirtsgitter herangezogen.

Tab. 3.3-1: Zusammensetzungen, Kristallsysteme, Raumgruppen sowie Gitterparameter der Wirtsgitter, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Netzwerk	Kristallsystem, Raumgruppe	Gitterparameter	
${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (8) ^[99]	monoklin, $P2_1/c$	a = 901,3(2) pm, b = 866,8(2) pm, c = 1031,3(2) pm $\beta = 114,7(1)^\circ$	
${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (1) ^[97]	orthorhombisch, $Pbcn$	a = 944,2(3) pm, b = 1046,3(4) pm, c = 724,3(2) pm	
${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (5) ^[98]	monoklin, $P2_1/c$	a = 934,2(5) pm, b = 2209,8(9) pm, c = 764,5(3) pm $\beta = 95,6(3)^\circ$	
${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ (x = 2 - 3) (6)	monoklin, $P2_1/n$	a = 2361,1(2) pm, b = 1344,7 (1) pm, c = 2395,8 (2) pm $\beta = 107,9(6)^\circ$	
${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$, mit Ln = Ce (4), ^[102] Pr (11), ^[179] Nd (12), ^[139] Sm (13)	monoklin, $P2_1/n$	Ce a = 2325,3(5) pm b = 1402,4(3) pm c = 2345,5(5) pm $\beta = 107,7(1)^\circ$	Pr a = 2329,2(5) pm b = 1400,4(3) pm c = 2347,9(5) pm $\beta = 107,5(3)^\circ$
		Nd a = 2328,4(5) pm b = 1384,4(3) pm c = 2325,4(5) pm $\beta = 107,4(3)^\circ$	Sm a = 2346,6(2) pm b = 1337,7(1) pm c = 2315,8(2) pm $\beta = 106,7(6)^\circ$
${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (7)	trigonal, $R3$	a = 934,09(2), c = 2368,15(6)	
${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ImH}$ (10) ^[107]	monoklin, $C2/c$	a = 2351,8(5) pm, b = 1329,7(3) pm, c = 2258,1(5) pm $\beta = 106,7(1)^\circ$	
${}^3_{\infty}[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (9) ^[139]	trigonal, $R3$	a = 928,4 (4) pm, c = 1163,1(4) pm $\alpha = 120^\circ$	
${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (3) ^[101]	rhomboedrisch, $R3$	a = 666,7(8) pm, $\alpha = 89,4(2)^\circ$	

Da auch nach Einbringen von Ionen mit einer anderen Valenz als die des Wirtsgitters Ladungsneutralität herrschen muss, war von Interesse, ob sich strukturelle Änderungen in den neuen Materialien aufgrund der eingebrachten Fremdionen feststellen lassen oder ob ab bestimmten Konzentrationen der Fremdionen Phasenseparation festgestellt werden kann.

Des Weiteren spielen Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede der Ionenradien zwischen Wirtsgitterionen und eingebrachtem Ion eine weitere Rolle bezüglich möglicher struktureller Änderungen der Konstitution. Eine Gegenüberstellung der den verwendeten Imidazolaten zugrundeliegenden Ionenradien ist in Abbildung 3.3-1 gegeben.

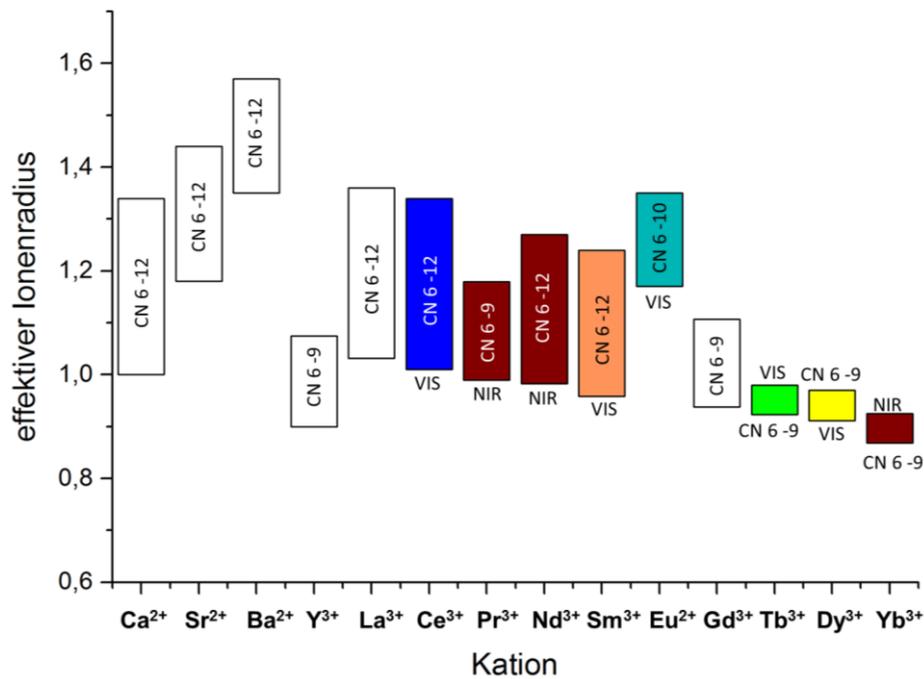


Abb. 3.3-1: Vergleich der effektiven Ionenradienbereiche von Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Y³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu²⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ und Yb³⁺ in Abhängigkeit verschiedener Koordinationszahlen.^[180] Die charakteristischen Emissionsfarben der in dieser Arbeit verwendeten Imidazolate soll durch die jeweilige Balkenfarbe dargestellt werden (dunkelrot soll hierbei NIR wiedergeben), zudem ist der Wellenlängenbereich der Emissionen angegeben.

Eine potentielle Dotierung beziehungsweise Mischbarkeit der genannten Wirtsgitter mit den intrinsisch lumineszierenden Ionen Ce³⁺, Eu²⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ und Yb³⁺ kann dennoch möglich sein, wenn die Ionenradien nicht zu sehr voneinander divergieren, wobei diese abhängig von der Koordinationszahl sind (vgl. 3.3-1). Bei Akzeptanz der lumineszierenden Ionen Ce³⁺, Eu²⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ und Yb³⁺ von den genannten Wirtsgittern sollten zudem die Photolumineszenzeigenschaften der neuen Materialien untersucht werden. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf einem möglichen Farbtuning durch additive Farbmischung der Emissionsfarben der einzelnen Ionen sowie auf dem Vorliegen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch Dotierungen beziehungsweise Mischbarkeiten.

Eine generelle Frage war zudem, ob die jeweilige intrinsische Lumineszenz nach Einbringen der Ionen in die Wirtsgitter erhalten bleibt oder ob *Quenching*-Effekte zu einer Reduzierung oder zu einem Ausbleiben der Lumineszenz führen.

Um möglichst vergleichbare absolute Intensitäten zu erhalten, wurden innerhalb einer Konzentrationsreihe die Spektrometer-Einstellungen (Schlitzbreite, Integrationszeit, Messschritte, Messbereich) identisch gehalten. Um Substanzeffekte zu vermeiden, wurde die jeweils untersuchte Substanzmenge identisch gehalten. Da unterschiedliche Partikelgrößen die Lu-

mineszintenzintensität ebenso beeinflussen können,^[21, 178] wurden die Proben zudem feingemörsert. Durch das Vermörsern sollte zudem der Einfluss von unterschiedlichen Schüttdichten der Proben auf die Lumineszenzintensität reduziert werden. Die verwendeten Quarzglas- und Quarzglas-Küvetten konnten ferner durch eine Halterung im Strahl der Anregungsquelle fixiert werden, um Reflexionseffekte der Glaswand ebenso zu minimieren.

Die Ergebnisse der Dotierungs- und darüber hinaus Mischbarkeitsexperimente der Erdalkali-/ Selten-Erd-Imidazolate mit den Lanthanidionen Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} und Yb^{3+} sind im Folgenden kurz zusammengefasst und werden in den nachfolgenden Unterkapiteln 3.3.1 - 3.3.7 detailliert besprochen.

In den Dotierungs- und darüber hinaus Mischbarkeitsexperimenten von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) mit den Lanthanidionen Eu^{2+} , Yb^{3+} und Ce^{3+} konnte gezeigt werden, dass durch das Einbringen keine strukturellen Änderungen in den Erdalkali-Wirtsgittern **8**, **1** und **5** auftritt. Bei Erreichen der Mischungslücke bzw. der Akzeptanzgrenze wurde Phasenseparation in die zugrundeliegenden Strukturen beobachtet.

Die beiden Ionen Eu^{2+} und Yb^{3+} konnten erfolgreich in ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) eingebracht werden. Das Einbringen des größeren Eu^{2+} -Ions im Vergleich zum Ca^{2+} -Wirtsgitter bewirkt einen hypsochromen *Shift* der Emission im Vergleich zum Emissionsmaximum in ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**).^[97] Dieses Ergebnis reiht sich in die Emissionsfarben der Eu^{2+} -haltigen Mischkristalle von ${}^3_{\infty}[\text{EA}(\text{Im})_2]$, mit $\text{EA} = \text{Sr}$ ^[97] (**1**) und Ba ^[98] (**5**) ein. Anhand von Abbildung 3.3-2 soll verdeutlicht werden, dass die Eu^{2+} -Lumineszenz mit einem steigendem Ionenradius des Wirtsgittermetallions einen bathochromen *Shift* erfährt.

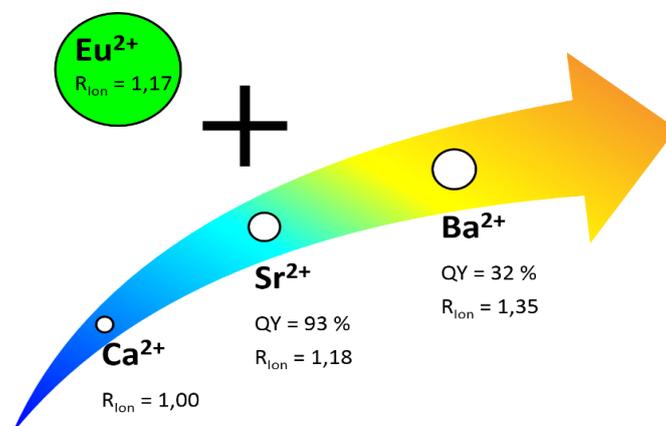


Abb. 3.3-2: Schematische Darstellung des *Shifts* der Emissionsfarbe von Eu^{2+} in unterschiedlichen Erdalkali-Imidazolat-Wirtsgittern. Die effektiven Ionenradien^[55] sind in pm und jeweils für die Koordinationszahl 6 angegeben.

Durch die erfolgreiche Mischung von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) mit Yb^{3+} gelang die Darstellung von NIR-emittierenden Materialien, im Zuge dieser Untersuchungen konnte ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]^{[139]}$ (**14**) erstmals als NIR-aktiv beobachtet werden.

Des Weiteren wurden die Mischbarkeiten von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) mit Ce^{3+} untersucht. Mittels pulverdiffraktometrischer Methoden und der Ce^{3+} -Lumineszenzeigenschaften als *fingerprint*-Methode konnte die Mischbarkeit der drei Erdalkali-Imidazolate mit Ce^{3+} nachgewiesen werden.

Mittels orts aufgelösten REM/EDX-Untersuchungen am Bulkmaterial von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$: 0,1 Ce^{3+} konnte ferner gezeigt werden, dass kein konstantes Mischungsverhältnis vorliegt, sondern abhängig von der Partikelgröße ein unterschiedliches Verhältnis von $\text{Sr}^{2+}:\text{Ce}^{3+}$ beobachtet wird. Für eine erfolgreiche Mischung spricht dennoch, dass durch EDX-Messungen keine Partikel gefunden wurden, die nur je ein Metall enthalten.

Die neuen Netzwerke ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) wurden im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich synthetisiert und charakterisiert und wurden daraufhin als potentielle Wirtsgitter für die drei Ionen Ce^{3+} , Eu^{2+} und Tb^{3+} untersucht. Für die erfolgreichen Mischungen von ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und die Phasengemenge von ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5(\text{ImH})$ (**10**) mit Ce^{3+} konnte der *fingerprint*-Charakter der Ce^{3+} -Lumineszenz bestätigt werden.

Die dreiwertige Oxidationsstufe von Eu konnte in den trivalenten Wirtsgittern nicht beobachtet werden, die Mischungen von ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) mit Eu^{2+} zeigten keine signifikanten Lumineszenzeigenschaften.

Ebenso zeigte sich ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) als mischbar mit Tb^{3+} . Aufgrund des isostrukturellen Charakters der beiden Koordinationspolymere ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) konnten Bereiche großer Mischbarkeit gefunden werden, wobei die erhaltenen Mischungen eine Intensivierung der Tb^{3+} -Lumineszenz zeigten. Die türkis-grüne Eigenfarbe basierend auf der Phosphoreszenz des anionischen Linkers Im^- von ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) konnte durch die Synthese und den spektroskopischen Vergleich von Natrium-Imidazolat (Na^+Im^-) (**15**) identifiziert werden.

Die zu ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) isotype Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) konnte erfolgreich durch Rietveldmethoden charakterisiert werden und Photolumineszenz-Untersuchungen zeigten die für Sm^{3+} charakteristischen $4f-4f$ -Übergänge erstmals für dieses Netzwerk.

Neben Sm^{3+} wurden auch Tb^{3+} und Dy^{3+} als Mischungspartner für ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**) herangezogen, wobei gezeigt werden konnte, dass sich Mischungen von **9** mit Sm^{3+} sowie von **9** mit Tb^{3+} und eine Mischkristallreihe ${}^3[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Im})_3]$ realisieren lassen. Für ${}^3[\text{Dy}(\text{Im})_3]$ (**16**) konnten die für Dy^{3+} charakteristischen $4f-4f$ -Übergänge erstmals für dieses Koordinationspolymer gefunden werden.

Als selbst-lumineszierendes MOF ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) wurde dessen Mischbarkeit mit Ce^{3+} und Sm^{3+} als auch mit einer Kombination aus diesen beiden Ionen untersucht. Neben interessanten Lumineszenzeigenschaften konnten auch Phasengrenzen für die untersuchten Kombinationen beobachtet werden. In den Mischungen konnte ein Energietransfer von Ce^{3+} auf Tb^{3+} sowie von Tb^{3+} auf Sm^{3+} gefunden werden. Gleiches konnte in den Mischungen mit den drei lumineszierenden Ionen Ce^{3+} , Tb^{3+} und Sm^{3+} festgestellt werden.

Die Mischungsexperimente der isotypen Verbindungen ${}^3[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Pr (**11**), Nd (**12**), Sm (**13**)] mit Ce^{3+} bzw. Sm^{3+} zeigten, dass neben den bereits bekannten Imidazolat-Netzwerken noch weitere Strukturen auftreten können. Eine vollständige strukturelle Charakterisierung dieser neuen, unbekanntenen Imidazolat-Phasen gelang nicht. Aufgrund der Ergebnisse von IR-Spektroskopie und Elementaranalysen wird die neue Phase formal mit $\text{Ln}(\text{Im})_3/x\text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Pr (**12**), Nd (**11**)] bezeichnet. Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem die Lumineszenzeigenschaften im Vordergrund standen, wurden die Phasengemeinde mittels Photolumineszenz-Spektroskopie im VIS- und NIR-Bereich untersucht. Dabei zeigten die erhaltenen Mischungen und Gemenge interessante Lumineszenzeigenschaften in den angesprochenen Spektralbereichen. $\text{Pr}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ -Imidazolate weisen im VIS-Bereich einen Inner-Filter-Effekt auf, der auf der Reabsorption der Ce^{3+} -Emission durch die Pr^{3+} -Niveaus beruht. Dies ist das bisher erste Beispiel für einen rein metallbasierten Inner-Filter-Effekt.

Die Kombination in $\text{Nd}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ -Imidazolaten führte zu sichtbar blau emittierenden Materialien, im NIR-Bereich konnten neben der Nd^{3+} -Emission in Abhängigkeit vom Ce^{3+} -Gehalt auch eine Phosphoreszenz bzw. Ordnungseffekte des anionischen Liganden beobachtet werden. Die $\text{Sm}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ -haltigen Imidazolate lieferten im VIS-Bereich blau emittierende Zusammensetzungen. Durch alle Mischungsexperimente dieser Arbeit, die Ce^{3+} als Fremdion aufweisen, konnte der *fingerprint*-Charakter der zugrundeliegenden Lumineszenzprozesse des Ce^{3+} bewiesen werden.

Als hauptsächliche Analytikmethoden wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen sowie Photolumineszenzuntersuchungen an den Bulkmaterialien durchgeführt. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden – wenn nichts anders gezeigt – ausschließlich an Materialien mit mindestens fünf Prozent Fremdionen durchgeführt, da geringere Mengen durch eventuelle Phasenseparation bzw. Einstellen der Mischungslücke mit dieser Methode kaum nachweisbar sind. Photolumineszenzuntersuchungen erwiesen sich als die empfindlichere Methode. Alle Lumineszenzuntersuchungen wurden im Sinne möglicher Anwendungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Spektroskopisch interessante Proben wurden gesondert mittels eines sogenannten 3D-Scans untersucht. Hierbei kann ein zuvor definierter Emissionswellenlängenbereich für verschiedene Anregungswellenlänge abgerastert werden. Die so erhaltenen, zahlreichen Emissionsspektren werden in einem Diagramm dargestellt, welches letztlich einen dreidimensionalen Gesamteindruck ergibt.

3.3.1 Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} oder mit Yb^{3+}

Die Mischungsexperimente von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} und von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Yb^{3+} wurden durch eine elektridinduzierte Redoxreaktion zwischen den Metallen Ca und Eu bzw. Ca und Yb sowie dem Linker 1H-Imidazol mit anschließender Schmelzsynthese realisiert. Die dotierte Zusammensetzung ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]: 0,005\text{Yb}^{3+}$ wurde durch den Umsatz von $\text{Ca}_{0,995}\text{Yb}_{0,005}\text{H}_2$ mit dem Liganden 1H-Imidazol hergestellt.⁴

Näheres zur Synthese findet sich in Anhang 1. Eine Übersicht über die Stoffmengenverhältnisse und die Bezeichnungen der jeweiligen Zusammensetzungen ist in Tabelle 3.3-2 aufgelistet.

Die erhaltenen Materialien ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Eu}^{2+}$, mit $x = 0,01 - 0,5$ (**8a - f**) und ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$ [$x = 0,005 - 0,05$ (**8g - l**)] wurden mittels pulverdiffraktometrischer Methoden auf eine mögliche Phasenseparation hin untersucht. Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie sind in Abbildung 3.3-3 und 3.3-4 dargestellt.

⁴ Dieses bereits dotierte Hydrid wurde von *Prof. Dr. Holger Kohlmann, Universität Leipzig*, synthetisiert und der Verfasserin dieser Arbeit freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Tab. 3.3-2: Stoffmengenverhältnisse der Mischungsexperimente von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**8a - f**)] und von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : x\text{Yb}^{3+}$ [$x = 0,005 - 0,05$ (**8g - l**)].

Stoffmengenverhältnis $\text{Ca}^{2+} : \text{Eu}^{2+}$	Bezeichnung	Stoffmengenverhältnis $\text{Ca}^{2+} : \text{Yb}^{3+}$	Bezeichnung
0,99:0,01	8a	0,995:0,005	8g
0,95:0,05	8b	0,99:0,01	8h
0,9:0,1	8c	0,98:0,02	8i
0,8:0,2	8d	0,97:0,03	8j
0,7:0,3	8e	0,96:0,04	8k
0,5:0,5	8f	0,95:0,05	8l

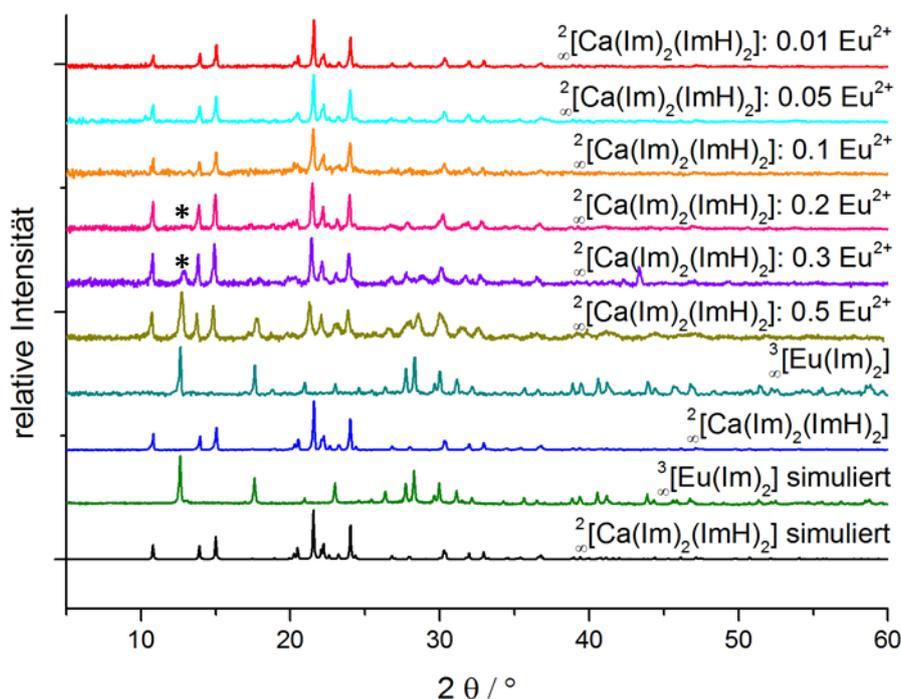


Abb. 3.3-3: Pulverdiffraktogramme der Materialien ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**8a - f**)]. ($\text{Cu}-K_{\alpha} = 154,06 \text{ pm}$). Die Diffraktogramme der Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) und ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) dienen als Vergleich. Die schwarzen Sterne kennzeichnen die beginnende Phasenseparation zwischen einem Eu^{2+} -Gehalt von 20% - 30%.

Eine beginnende Phasenseparation ist aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von Ca^{2+} und Eu^{2+} (vgl. Abb. 3.3-1) ab einem Gehalt von 20% Eu^{2+} zu beobachten und verstärkt sich mit zunehmendem Eu^{2+} -Gehalt. Ab einem Eu^{2+} -Gehalt von 30% liegt somit ein Gemenge beider Phasen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) und ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) vor. Die begrenzte Akzeptanz des Wirtsgitters ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) gegenüber Eu^{2+} ist in den unterschiedlichen Ionenradien von Wirtsgitter und eingebrachtem Ion begründet, dennoch überrascht die Fähigkeit eines Wirtsgitters **8** mit "kleineren" Ionenradien ein großes Ion wie Eu^{2+} mit Konzentrationen von bis zu 20 % aufzunehmen ohne dass sich weitere strukturelle Änderungen bemerkbar ma-

chen und die Struktur des Wirtsgitters ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) beibehalten wurde. Die Ergebnisse der Elementaranalysen ergänzen den Befund der Phasenseparation. Durch das Auftreten von ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) als Nebenphase wird das gesamte Gemenge im Vergleich zu einem Einbringen von Eu^{2+} in ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) Liganden-ärmer und die erhaltenen CHN-Werte sind unterbestimmt (siehe dazu Anhang 1).

In den Zusammensetzungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$, mit $x = 0,005 - 0,05$ (**8g - I**) konnte lediglich für die Zusammensetzungen mit einem Yb-Gehalt von drei bzw. vier Prozent eine Phasenseparation geringster Art in die beiden zugrundeliegenden Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ (**14**) beobachtet werden, die Struktur des Wirtsgitters ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ wurde in den übrigen Zusammensetzungen beibehalten. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung Abb. 3.3-4 gezeigt. Exemplarisch sind die Ergebnisse der Elementaranalyse für ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,05 \text{Yb}^{3+}$ (**8I**) in Anhang 1 gegeben.

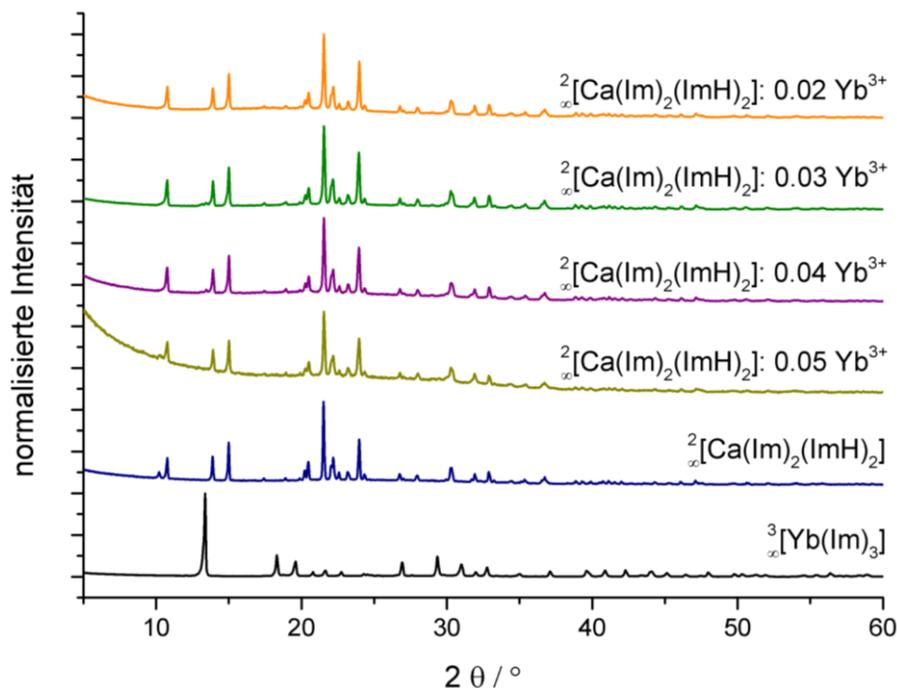


Abb. 3.3-4: Pulverdiffraktogramme von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$ [$x = 0,005 - 0,05$ (**8g - I**)] ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Die Diffraktogramme der Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) und ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ (**14**) dienen als Vergleich und zur Identifikation möglicher Phasenseparation.

Die Anregungsspektren der Zusammensetzungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**8a - f**)] (Abb. 3.3-5 und 3.3-6) weisen eine geringere Halbwertsbreite (FWHM) als die des reinen ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) auf. Im Falle der Gemenge von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit einem Eu^{2+} -Anteil von 30 und 50% kann mit steigendem Eu^{2+} -Gehalt eine zunehmende FWHM festgestellt werden, was die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie bezüglich der Phasenseparation ab einem Eu^{2+} -

Gehalt von 20% bestärkt. Anhand der auf das jeweilige Maximum normierten Anregungsspektren aus Abbildung 3.3-6 ist ersichtlich, dass sich das Anregungsmaximum im Vergleich zu dem des reinen ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) von 365 nm auf bis zu 347 nm hypsochrom verschiebt.

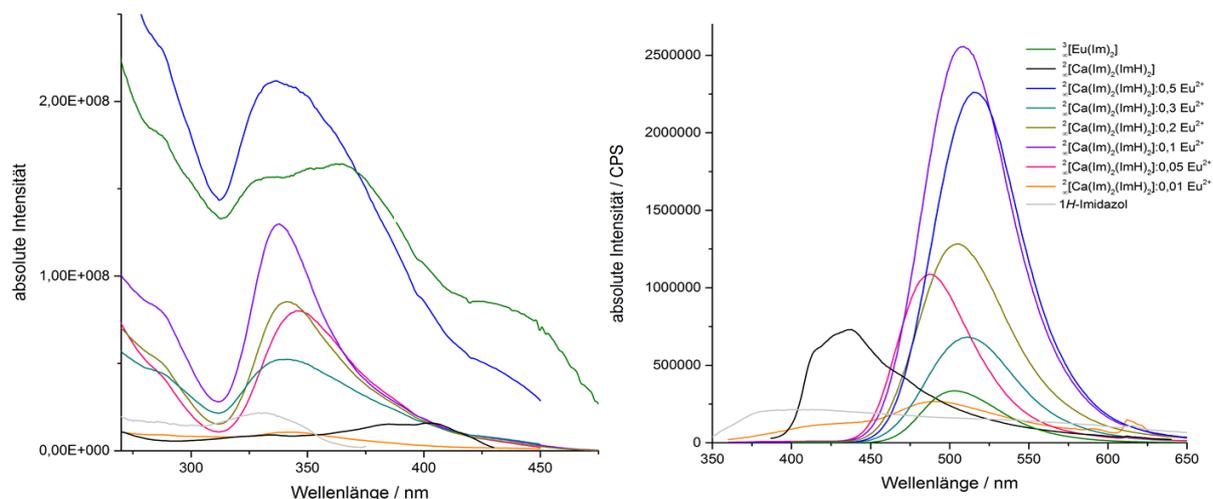


Abb. 3.3-5: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) der Iien ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] \cdot x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**8a - f**)] sowie die der beiden Stammverbindungen ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**6**) und ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**). Die Spektren wurden jeweils mit der maximalen Anregungs- beziehungsweise Emissionswellenlänge gemessen ($\lambda_{\text{Em.}} = 491 - 508 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Exc.}} = 342 - 365 \text{ nm}$).

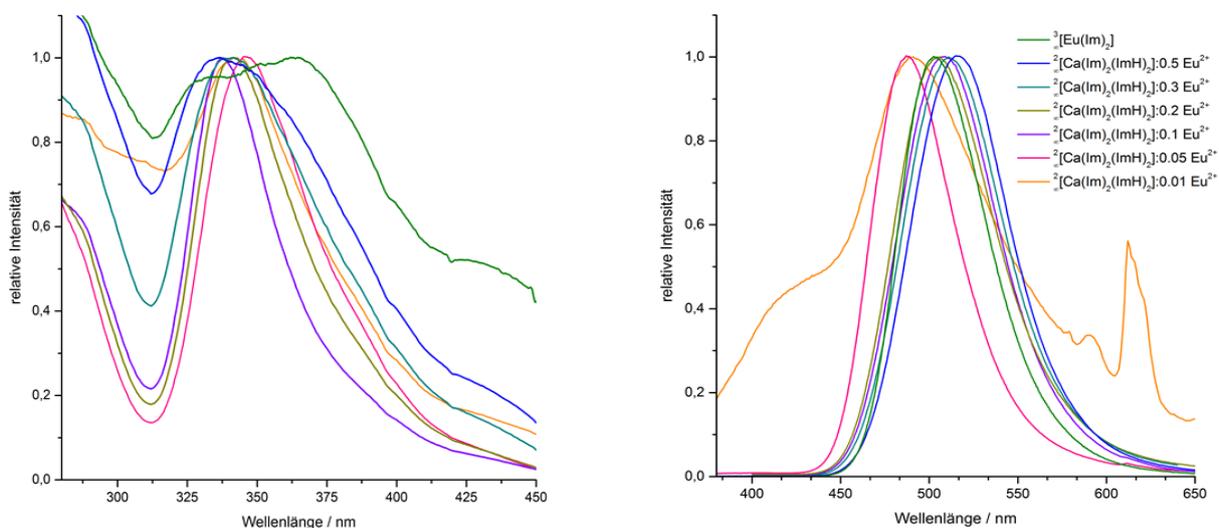


Abb. 3.3-6: Jeweils auf das Maximum der Anregung (links) bzw. der Emission (rechts) normierte Spektren der Materialien ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] \cdot x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**8a - f**)]. ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) dient als Vergleich. Die Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{\text{Exc.}} = 342 \text{ nm}$ gemessen, die Anregungsspektren jeweils für die maximale Emission ($\lambda_{\text{Em.}} = 436 - 518 \text{ nm}$) aufgenommen.

Anhand der Emissionsspektren aus Abbildung 3.3-5 und 3.3-6 ist zudem ersichtlich, dass die Emissionsmaxima der Materialien mit 1% und 5% Eu^{2+} einen hypsochromer *Shift* um 12 bzw. 14 nm (**8a** bzw. **8b**) im Vergleich zum Emissionsmaximum von ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) aufweisen. Zu-

dem zeigt das Emissionsspektrum von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$: 0,01 Eu^{2+} (**8a**) ein scharfes Signal bei 612 nm, das Hinweise auf eine geringfügige Oxidation zu Eu^{3+} in der Zusammensetzung ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$: 0,01 Eu^{2+} (**8a**) liefert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die dreiwertige Oxidationsstufe von Eu nicht durch weitere Dotierungs- oder Mischbarkeitsexperimente photolumineszenzspektroskopisch nachgewiesen werden, siehe dazu auch Kapitel 3.3.3.1 und 3.3.4.1.

Anhand von Abbildung 3.3-6, rechts, kann ferner mit steigendem Eu^{2+} -Gehalt ein bathochromer *Shift* der Emissionsmaxima beobachtet werden, der bei einem Eu^{2+} -Gehalt von 50%

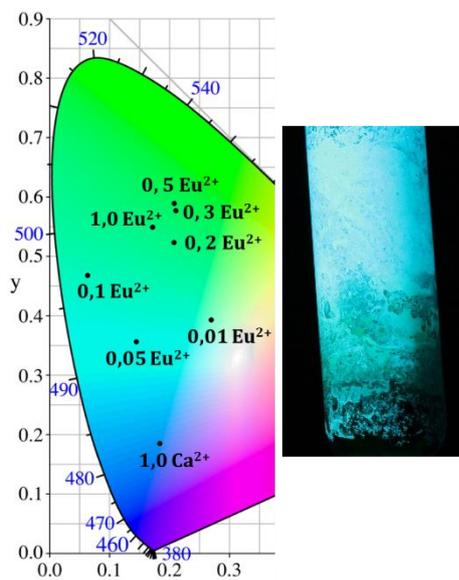


Abb. 3.3-7: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Mischungen bzw. Gemenge von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} , $\lambda_{\text{Exc.}} = 342 \text{ nm}$ (links).

${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$:0,05 Eu^{2+} unter UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc.}} = 365 \text{ nm}$) (rechts).

sein Maximum erreicht hat (518 nm). Da die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie (vgl. Abb. 3.3-3) gezeigt haben, dass es sich hierbei um ein Phasengemenge aus ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ und ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ handelt, soll diesem *Shift* keine allzu große Bedeutung zugeschrieben werden.

Des Weiteren zeigen die Materialien **8a - f** eine größere FWHM als das zugrundeliegende ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**).

In Anlehnung an die CIE-Norm^[128] wurden die Farbpunkte der Materialien ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**8a - f**)] und ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) sowie von ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) berechnet und sind in Abbildung 3.3-7 gezeigt. Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 3.3-3 zusammengefasst.

Die Farbpunkte der Materialien ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Eu}^{2+}$, mit $x = 0,01 - 0,5$ (**8a - f**) zeigen in Analogie zu den Emissionsspektren einen bathochromen *Shift* der Emissionsfarbe ausgehend von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) (vgl. Abb. 3.3-7).

Auffällig ist, dass ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$:0,01 Eu^{2+} (**8a**) einen nah am weißen Zentrum des CIE liegenden Farbpunktes besitzt, dies steht in Einklang mit der sehr breiten Emissionsbande über einen Bereich von 270 nm von **8a**, die damit nahezu den gesamten VIS-Bereich abdeckt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass basierend auf der Lumineszenz des Eu^{2+} als *finger-print*-Methode (vergleiche dazu Kapitel 2.4) und damit einhergehende Änderungen in der

FWHM, Bandenform sowie veränderte CIE-Koordinaten von einer erfolgreichen Mischbarkeit von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} ausgegangen werden kann.

Tab. 3.3-3: Ausgewählte spektroskopische Daten der Materialien ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**8a - f**)] und ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**).

	Max. Emission / nm	FWHM / nm	CIE Koordinaten	
			x	y
${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (2)	503	59	0,1716	0,5558
${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (8)	436	70	0,1785	0,1383
${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,5 \text{Eu}^{2+}$ (8f)	518	65	0,2082	0,5888
${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,3 \text{Eu}^{2+}$ (8e)	511	66	0,2156	0,5958
${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,2 \text{Eu}^{2+}$ (8d)	506	67	0,2078	0,5233
${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,1 \text{Eu}^{2+}$ (8c)	508	66	0,0639	0,468
${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,05 \text{Eu}^{2+}$ (8b)	489	56	0,1452	0,3563
${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,01 \text{Eu}^{2+}$ (8a)	491	106	0,251	0,3338

Aufgrund der Gesamtheit der Ergebnisse kann ferner davon ausgegangen werden, dass eine Mischbarkeit von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} bis zu einem Eu^{2+} -Gehalt von 20% möglich ist, wobei das Material mit 5% Eu^{2+} die größte Farbreinheit (geringste FWHM) aufweist.

Wird die Emissionsfarbe der dotierten Zusammensetzung ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]: 0,05 \text{Eu}^{2+}$ (**8b**) in Bezug zu den Emissionsfarben der bereits bekannten Eu-haltigen Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$)^[97] und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0,01 - 0, 2$)^[98] gesetzt, ergibt sich für die sichtbare Lumineszenz des Eu^{2+} innerhalb der genannten Erdalkali-Wirtsgitter ein bathochromer *Shift* der Emissionsfarbe von blau zu gelb mit steigendem Wirtsgitterionenradius (vgl. Abb. 3.3-2). Durch das Einbringen von Eu^{2+} in das Wirtsgitter ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ führt die veränderte chemische Umgebung von Eu^{2+} im Vergleich zu ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) zu einer energetischen Anhebung der *5d*-Zustände des Eu^{2+} und damit zu einem hypsochromen *Shift* der Emissionsfarbe.

Neben den Bulkmaterialien der Mischungsexperimente von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu wurden auch die Mischungen von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Yb photolumineszenzspektroskopisch untersucht. Ziel der Mischungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$ [$x = 0,005 - 0,05$ (**8g - I**)] war es aufgrund der nahezu identischen Ionenradien ($R_{\text{Ion}}(\text{Ca}^{2+}) = 1,00 \text{ pm}$, $R_{\text{Ion}}(\text{Yb}^{2+}) = 1,02 \text{ pm}$, beide CN 6)^[180] eine Mischkristallreihe in Analogie zu ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ^[97] herzustellen. Da durch VIS-Photolumineszenzuntersuchungen keine Ergebnisse erhalten werden konnten, wurden NIR-Photolumineszenzuntersuchungen herangezogen, um das Vorhandensein des NIR-aktiven Yb^{3+} zu klären. Die Ergebnisse der NIR-Spektroskopie sind in Abbildung 3.3-8 gezeigt.

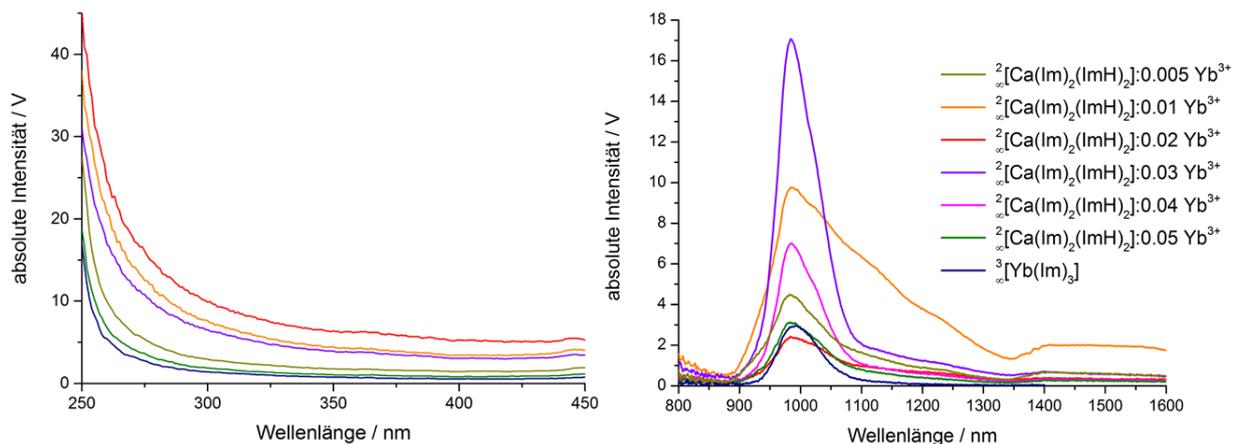


Abb. 3.3-8: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$, mit $x = 0,005 - 0,05$ (**8g - I**). Die Stammverbindung ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ (**14**) dient als Vergleich. Die Spektren wurden mit $\lambda_{\text{Em.}} = 986 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$ gemessen.

Die Anregungsspektren aller Zusammensetzungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$ [$x = 0,005 - 0,05$ (**8g - I**)] sowie ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ (**14**) zeigen einen exponentiellen Abfall der Intensität, das Fehlen der schmalbandigen direkten $4f-4f$ -Anregungen, lässt auf einen Antenneneffekt des anionischen Liganden Im^- schließen. Anhand der Emissionsspektren in Abbildung 3.3-8 (rechts) ist das Vorliegen des NIR-aktiven Yb^{3+} durch den beobachteten ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ -Übergang, mit $\lambda_{\text{Em.,max.}} = 986 \text{ nm}$, in den Emissionsspektren eindeutig. Die gemessenen Emissionsspektren zeigen alle den für Yb^{3+} charakteristischen ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ -Übergang, jedoch korrelieren die Intensitäten nicht mit dem Yb-Gehalt. Zur besseren Übersicht wurden jeweils die absoluten Intensitäten des ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ -Übergangs bei $\lambda_{\text{Em.,max.}} = 986 \text{ nm}$ in Abbildung 3.3-9 gegeneinander gestellt. Es sei hierbei auf die Skala in jener Abbildung besonders hingewiesen.

Anhand von Abbildung 3.3-9 ist ersichtlich, dass die Intensitätszunahme des ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ -Übergangs einem scheinbar exponentiellen Anstieg, der unabhängig von den Mengen an eingesetzten Yb ist, gleicht. Daher liegt kein linearer Zusammenhang zwischen einer Steigerung des Yb-Gehaltes und einer Steigerung der Emissionsintensität vor.

Durch Vorliegen eines variablen Anteils des NIR-aktiven Yb^{3+} neben Yb^{2+} in den beschriebenen Zusammensetzungen kann die NIR-Emission des Yb^{3+} abgeschwächt werden. Der Leser soll darauf hingewiesen werden, dass die Zusammensetzungen durch keine genaue Angabe der Valenz mit ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}$ [$x = 0,005 - 0,05$] beschrieben werden können, da nicht genau bestimmbar ist, wieviel Yb^{2+} neben Yb^{3+} in den Zusammensetzungen vorliegt.

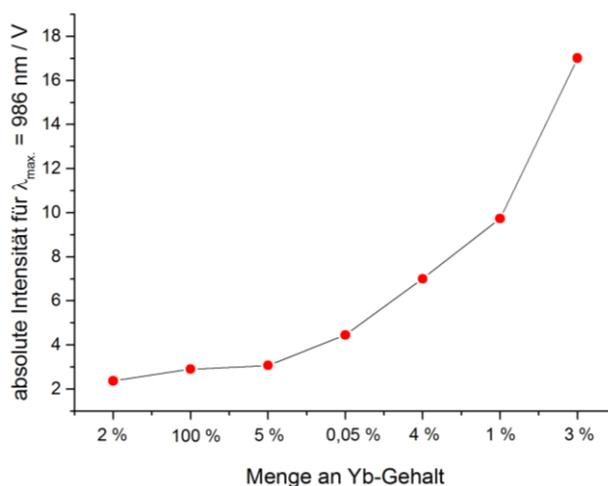


Abb. 3.3-9: Absolute Intensitäten des ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ - Übergangs ($\lambda_{\max.} = 986 \text{ nm}$) der gen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$, mit $x = 0,005 - 0,05$ (**8g - I**) und ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ (**14**).

Eine partielle Oxidation von Yb^{2+} zu Yb^{3+} während der Synthese ist denkbar ($\text{Yb}/\text{Yb}^{2+} : -2,76 \text{ V}$ und $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+} : -1,05 \text{ V}$)^[172] und kann die Ursache des nicht linearen Zusammenhangs der Intensitätszunahme der NIR-Emission und der Menge an eingesetzten Yb sein. Somit können die erhaltenen Materialien ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$, mit $x = 0,005 - 0,05$ (**8g-I**) eine gemischte Valenz in Form von $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ aufweisen. Die durch Yb^{3+} verursachte zusätzliche positive Ladung kann dadurch kompensiert werden, dass die koordinierenden Neutralliganden in ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:\text{Yb}^{3+}$ nach Abspaltung eines Protons diese zusätzliche Ladung ausgleichen können ohne eine strukturelle Änderung in den Zusammensetzungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$ [$x = 0,005 - 0,05$ (**8g - I**)] zu bewirken.

Zusammenfassend lässt sich über die Zusammensetzungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Yb}^{3+}$ [$x = 0,005 - 0,05$ (**8g-I**)] sagen, dass bei den untersuchten Mengen an Yb eine Phasenseparation geringster Art auftritt (vgl. Abb. 3.3-4) sowie eine potentielle Mischbarkeit von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) mit Yb^{3+} gezeigt werden konnte.

3.3.2 Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ mit Ce^{3+}

In Anlehnung an die bereits erwähnten Mischungen ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:\text{Ce}^{3+}$ und ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]:\text{Tb}^{3+}$,^[99] sollte auch für die selbst nicht-lumineszierenden Koordinationspolymere ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) die Möglichkeit der Dotierung und darüber hinaus Mischbarkeit mit dem intrinsisch lumineszierenden Ion Ce^{3+} überprüft

werden. Da die Dotierungen und Mischungen von ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0,01 - 0,1$) bereits erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden konnten,^[181] sollte im Rahmen dieser Arbeit nach die Frage nach der Akzeptanzgrenze des ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ -Wirtsgitters gegenüber Ce^{3+} geklärt werden.

Auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese wurden die Zusammensetzungen ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)], ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,1, 0,2$ (**1c, d**)] und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**5a - g**)] erhalten und auf ihre strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften hin untersucht; näheres zur Synthese findet sich in Anhang 1.

Eine Übersicht über die Stoffmengenverhältnisse und der Bezeichnungen der jeweiligen Zusammensetzungen ist in Tabelle 3.3-4 gegeben.

Tab. 3.3-4: Stoffmengenverhältnisse der Mischungsexperimente ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)], von ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,1, 0,2$ (**1c, d**)] und von ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**5a - g**)] und die zugehörigen Bezeichnungen.

Stoffmengenverhältnis $\text{Ca}^{2+} : \text{Ce}^{3+}$	0,99:0,01	0,95:0,05	0,9:0,1	0,8:0,2	Stoffmengenverhältnis $\text{Sr}^{2+} : \text{Ce}^{3+}$	0,9:0,1	0,8:0,2
Bezeichnung	8m	8n	8o	8p	Bezeichnung	1c	1d
Stoffmengenverhältnis $\text{Ba}^{2+} : \text{Ce}^{3+}$	0,99:0,01	0,98:0,02	0,97:0,03	0,96:0,04	0,95:0,05	0,9:0,1	
Bezeichnung	5a	5b	5c	5d	5e	5f	

Mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen (vgl. Abb. 3.3-10) konnte gezeigt werden, dass die Struktur des Wirtsgitters ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ auch bei Einbringen mit Ce^{3+} beibehalten wird, ab einem Gehalt von 5% Ce^{3+} kann jedoch ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) als Nebenphase detektiert werden. Somit trat Phasenseparation statt einer potentiellen strukturellen Änderung auf. Ergänzend zu den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie wurde exemplarisch die Elementaranalyse des Materials mit 5% Ce^{3+} bestimmt (Anhang 1). Da ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) als Nebenphase vorliegt, sollte das gesamte Gemenge von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) und **4** ligandenreicher als bei Vorliegen einer Aufnahme von Ce^{3+} in das Wirtsgitter ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ sein. Durch den erhöhten Ligandenanteil wurde eine Überbestimmung der Werte der Elementaranalyse erwartet. Aufgrund der geringen Intensität des Hauptreflexes von **4** kann jedoch

davon ausgegangen, dass **4** nur in einem geringen Teil vorliegt und sich folglich nicht auf die Ergebnisse der Elementaranalyse auswirkt.

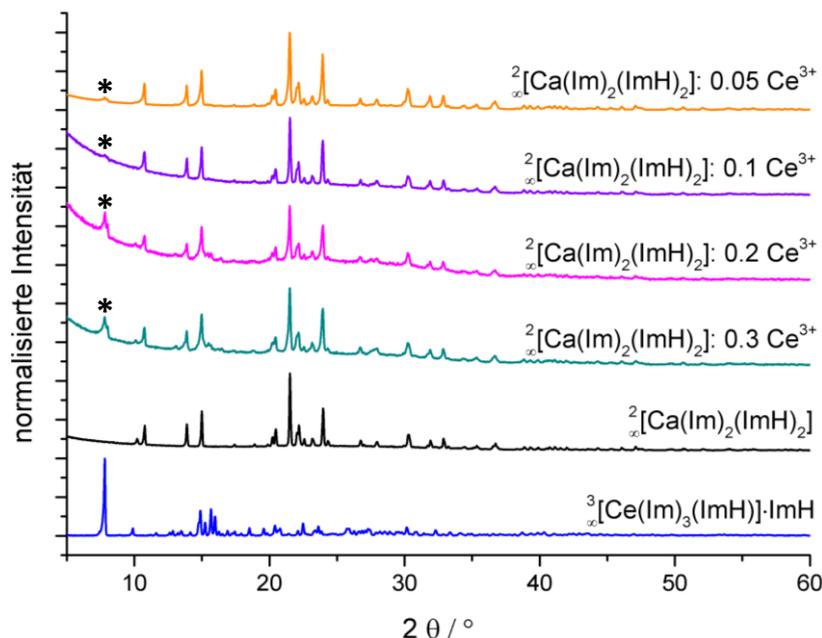


Abb. 3.3.-10: Pulverdiffraktogramme von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**8n - p**)] ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Die Diffraktogramme der Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) und ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ (**4**) dienen als Vergleich und zur Identifikation der Phase-separation. Die schwarzen Sterne kennzeichnen den Hauptreflex von **4**.

Die Materialien ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)] wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Die spektroskopischen Eigenschaften des Ce^{3+} werden ausführlich in Kapitel 2.4 behandelt; für die nachfolgende Besprechung der Ergebnisse wird hier an die $5d$ -Orbitalbeteiligung und die damit verbundene Abhängigkeit des Ce^{3+} von der chemischen Umgebung erinnert. Die erhaltenen Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)] sind in den Abbildungen 3.3-11 und 3.3-12 dargestellt.

In den Anregungsspektren von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)] ist die für eine direkte Ce^{3+} typische breite und bereits bekannte Anregungsbande^[102] mit $\lambda_{\text{Exc,max.}} = 366 \text{ nm}$ zu erkennen. Lediglich in dem Material mit 1% Ce^{3+} -Gehalt (**8m**) kann ein Nebenmaximum mit $\lambda = 342 \text{ nm}$ beobachtet werden sowie ein bathochromer *Shift* des Anregungsmaximums auf $\lambda_{\text{Exc,max.}} = 374 \text{ nm}$. Zusätzlich weist **8m** eine größere FWHM von 20 nm im Vergleich zu der von ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ (**4**) auf. Mit steigendem Ce^{3+} -Gehalt weisen die Anregungsspektren von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)] einen dem von **4** zunehmend ähnlicheren Kurvenverlauf auf (Abb. 3.3-12).

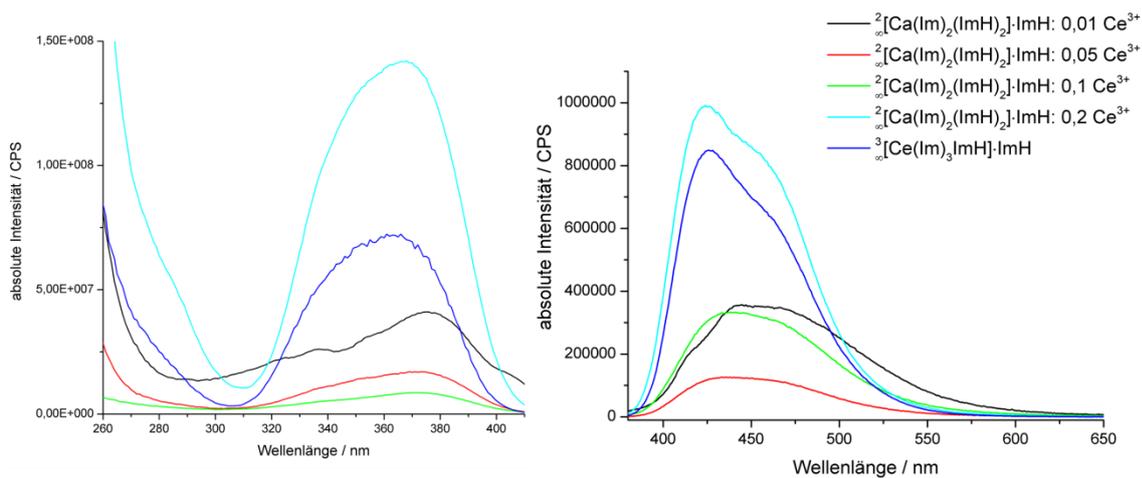


Abb. 3.3-11: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] \cdot x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)]. ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) dient als Vergleich. Die Spektren wurden jeweils mit der maximalen Emissionswellenlänge gemessen ($\lambda_{\text{Exc.}} = 366 \text{ nm}$).

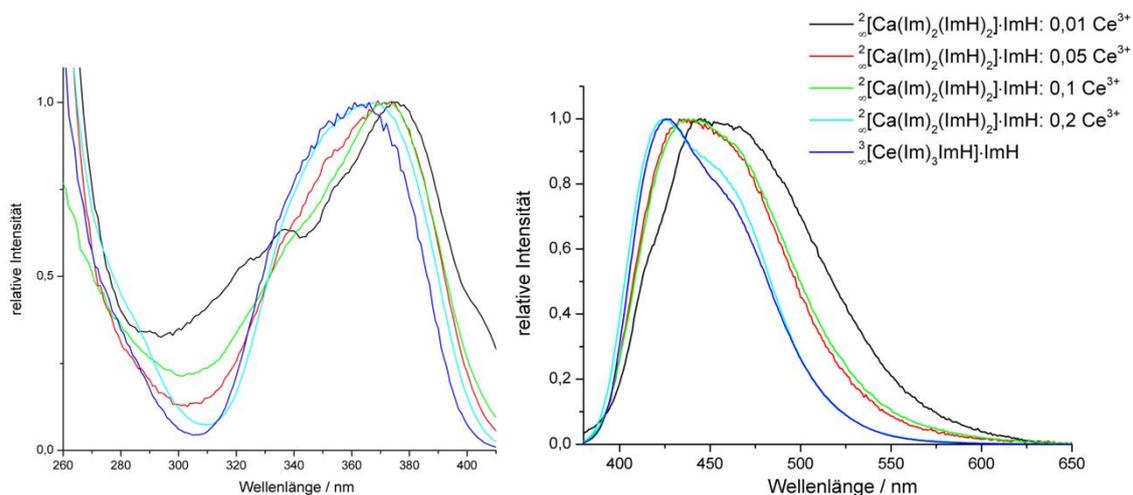


Abb. 3.3-12: Auf das jeweilige Maximum normierte Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] \cdot x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)]. ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) dient als Vergleich. Die Spektren wurden jeweils mit der maximalen Emissionswellenlänge gemessen ($\lambda_{\text{Exc.}} = 366 \text{ nm}$).

Ein Vergleich der absoluten Intensitäten der Anregungsspektren in Abbildung 3.3-11 (links) zeigt, dass das Gemenge mit einem Ce^{3+} -Gehalt von 20% (**6p**) eine doppelt so hohe Anregungsintensität aufweist wie ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**). Ein analoges Verhalten kann auch für die Emissionsspektren beobachtet werden (Abbildung 3.3-11 und 3.3-12, jeweils rechts). Die Emissionsspektren von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] \cdot x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m-p**)] zeigen jeweils eine breitbandige Emission, wobei sich die Kurvenverläufe mit steigendem Ce^{3+} -Gehalt dem Kurvenverlauf von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) annähern. Ebenso weist das Gemenge mit einem Ce^{3+} -Anteil von 20% ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] \cdot 0,2 \text{ Ce}^{3+}$ (**8p**) eine im Vergleich zu **4** gesteigerte Emissionsin-

tensität auf. In Tabelle 3.3-5 ist eine Zusammenfassung ausgewählter spektroskopischer Daten zu finden.

Tab. 3.3-5: Ausgewählte spektroskopische Daten der Zusammensetzungen ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] \cdot x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)] und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**).

	Max. Emission / nm	FWHM / nm	CIE Koordinaten	
			x	y
${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (4)	424	76	0,149	0,065
${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : 0,2 \text{ Ce}^{3+}$ (8p)	424	80	0,148	0,072
${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : 0,1 \text{ Ce}^{3+}$ (8o)	438	91	0,153	0,126
${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : 0,05 \text{ Ce}^{3+}$ (8n)	438	89	0,152	0,116
${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : 0,01 \text{ Ce}^{3+}$ (8m)	447	105	0,159	0,181

Dass die Materialien mit einem Ce^{3+} -Gehalt bis zu 10% (**8m - o**) Änderungen in der Lumineszenz (Abb. 3.3-11 und 3.3-12) im Vergleich zu **4** aufweisen, spricht für eine veränderte chemische Umgebung der Ce^{3+} -Ionen in den Proben **8m - o**. Da die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie jedoch zeigen, dass ab einem Ce^{3+} -Gehalt von fünf Prozent Gemenge aus den beiden zugrundeliegenden Phasen ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) vorliegen, wird vermutlich eine weitaus kleinere Menge an Ce^{3+} (< 5%) in das Wirtsgitter ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) aufgenommen und eine Dotierung bzw. Mischung von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) mit Ce^{3+} ist für entsprechend kleine Konzentrationen möglich. Der Ladungsausgleich der durch Ce^{3+} zusätzlichen positiven Ladung kann nach Abstraktion der Protonen von den beiden Neutralliganden in ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) erfolgen.

Bei den gesteigerten Intensitäten des Gemenges mit einem Ce^{3+} -Anteil von 20% ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : 0,2 \text{ Ce}^{3+}$ (**8p**) handelt es sich vermutlich um eine probenspezifische Eigenschaft des Gemenges, die kaum auf eine Mischung von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) mit Ce^{3+} zurückzuführen ist. In dieser Probe des Bulkmaterials können eine optimale Partikelgrößenverteilung sowie optimale Schüttdichte die Lumineszenz positiv beeinflussen.

In Anlehnung an die CIE-Norm^[128] wurden die Farbpunkte von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] \cdot x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)] berechnet. In Abbildung 3.3-13 sind die Farbpunkte in das CIE-Diagramm eingezeichnet.

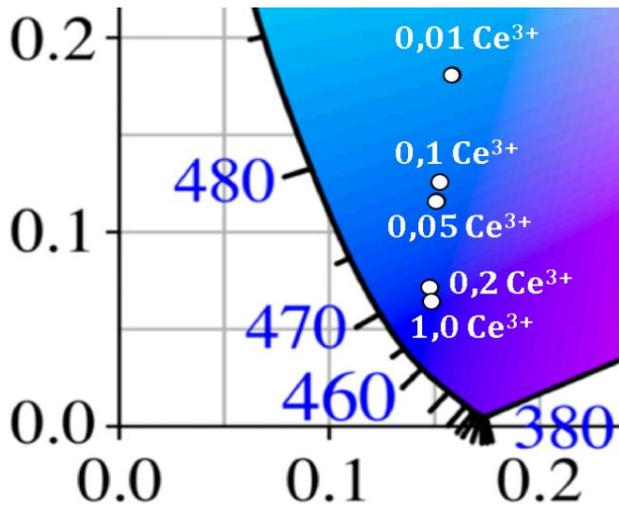


Abb. 3.3-13: Ausschnitt des CIE-Diagrammes mit den Farbpunkten der Bulkmaterialien aus den Mischungsexperimenten von ${}^{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)]. ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) dient als Vergleich.

In Einklang mit den Emissionsspektren kann anhand der Farbpunkte von ${}^{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] : x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**8m - p**)] ein bathochromer *Shift* aufgrund der zunehmenden FWHM mit abnehmenden Ce^{3+} -Anteil in Richtung des weißen Zentrums des CIE-Diagramms beobachtet werden.

Um zu überprüfen, ob es einen Zusammenhang zwischen dem anionischen Linker und Ce^{3+} gibt, wurde Natrium-Imidazolat (Na^+Im^-) (**14**) im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert^[102, 182] und als photolumineszenzspektroskopische Referenz genutzt, da das freie Anion nicht handhabbar ist und das Salz eine einfache Modellverbindung für das Anion darstellt.

Anhand von Abbildung 3.3-14 (links) ist ersichtlich, dass die Anregungsmaxima von Na^+Im^- und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) für die jeweilige sichtbare Emission mit $\lambda_{\text{Exc.}} = 370$ nm identisch sind. Ferner zeigt das Emissionsspektrum von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) zwei Maxima ($\lambda_{\text{Em.}} = 426$ und 460 nm), die auf der Aufspaltung des Grundzustandes^[137] des Ce^{3+} -Ions basieren (Abbildung 3.3-14, rechts). Auffällig ist, dass das Nebenmaximum von **4** mit der maximalen Emission von Na^+Im^- übereinstimmt (vgl. Abb. 3.3-45, links, rote Ellipse).

Anhand der vorliegenden Daten liegen dem Nebenmaximum der Ce^{3+} -Emission in ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) sowohl die Aufspaltung des 2F_J -Grundzustandes ($J = 7/2, 5/2$) als auch vermutlich die Emission des anionischen Liganden Im^- zugrunde. Des Weiteren zeigen diese Spektren auch, dass die Emission von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) sowohl auf direkten $4f \leftarrow 5d$ -Übergängen des Ce^{3+} als auch auf der Emission des Anions Im^- basieren kann. Ferner liegt daher neben der direkten und erlaubten Anregung $4f \rightarrow 5d$ -Anregung des Ce^{3+} auch ein Antenneneffekt des anionischen Liganden Im^- in ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) vor.

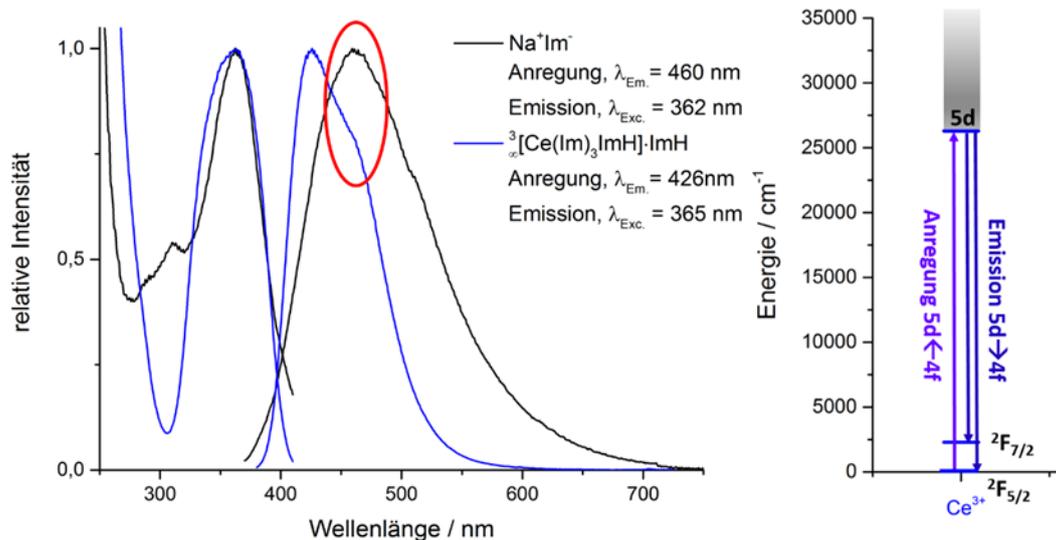


Abb. 3.3-14: Jeweils auf das Maximum normalisierte Anregungs- und Emissionsspektren von Na⁺Im⁻ (**14**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) (links); schematische Darstellung der Aufspaltung des Grundzustandes des Ce³⁺-Ions (rechts).

Neben den Untersuchungen zu Mischbarkeit von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Ce³⁺ sollte im Rahmen dieser Arbeit auch die Frage nach der Akzeptanzgrenze des ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ -Wirtsgitters von Ce³⁺ geklärt werden. Mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass eine Phasenseparation in die beiden zugrundeliegenden Verbindungen ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) ab einem Ce³⁺-Gehalt von 20% auftritt. Die zugehörigen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3.3-15 dargestellt. Anhand von Abbildung 3.3-15 ist eine Phasenseparation ab einem Ce³⁺-Gehalt von 20% mittels pulverdiffraktometrischer Methoden zu beobachten. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen diesen Befund, da durch das Vorliegen der Liganden-reicheren Phase ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) die CHN-Werte im Vergleich zu einem Einbau des Ce³⁺ in das Wirtsgitter ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) überbestimmt sind (vgl. dazu Anhang 1). Die Photolumineszenzuntersuchungen von ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,2 \text{ Ce}^{3+}$ (**1d**) und als Referenz ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ (**4**) sind in Abbildung 3.3-16 dargestellt. Es ist erkennbar, dass sowohl die Anregungs- als auch die Emissionsspektren von **1d** und **4** nahezu übereinstimmen. Für das Emissionsspektrum von **1d** kann ein bathochromer *Shift* des Maximums um 12 nm im Vergleich zu dem Maximum von **4** beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse kann davon ausgegangen werden, dass ab einem Ce³⁺-Gehalt von 20% Phasenseparation in die beiden zugrundeliegenden Imidazolate ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) auftritt, der beobachtete bathochrome *Shift* des Emissionsmaximums in ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,2 \text{ Ce}^{3+}$ (**1d**) liefert jedoch einen Hinweis darauf,

dass die chemische Umgebung des Ce^{3+} eine Änderung im Vergleich zu der in **4** erfährt und daher eine kleinere Menge als 20% Ce^{3+} in ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) eingebracht werden kann. Somit ist anhand der vorliegenden Daten eine Akzeptanz des Wirtsgitters ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) gegenüber Ce^{3+} für Konzentrationen unter 20% gegeben.

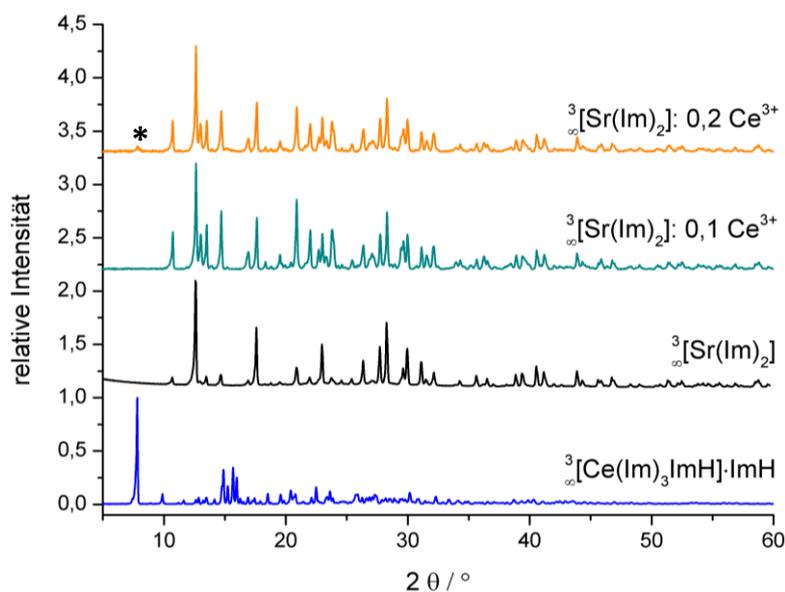


Abb. 3.3-15: Pulverdiffraktogramme von ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,1 - 0,2$ (**1c**, **1d**)] ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Die Diffraktogramme der Verbindungen ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) dienen als Vergleich und zur Identifikation möglicher Phasenseparation. Der schwarze Stern kennzeichnet den Hauptreflex von **4**.

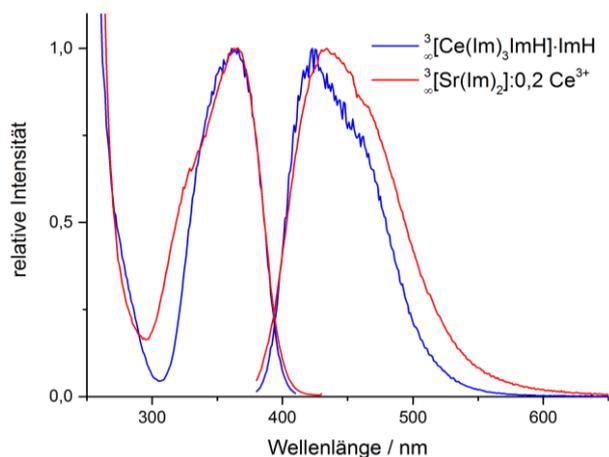


Abb. 3.3-16: Jeweils auf das Maximum normierte Anregungs- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) und von ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,2 \text{ Ce}^{3+}$ (**1d**). Die Spektren wurden jeweils mit $\lambda_{\text{Em.}} = 422 / 434 \text{ nm}$ (Anregung) und $\lambda_{\text{Exc.}} = 363/366 \text{ nm}$ (Emission) gemessen.

Des Weiteren wurde exemplarisch das Bulkmaterial von ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,1 \text{ Ce}^{3+}$ (**1c**) mittels kombinierter Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) daraufhin untersucht, in welchem Ausmaß das Wirtsgitter ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) den Einbau

von Ce^{3+} akzeptiert. Die Durchführung der REM/EDX-Messungen wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. Gerhard Sextl*, Fraunhofer ISC Würzburg, durchgeführt. Das großflächige Gesamtmapping am Bulkmaterial (EDX 1, Abb. 3.3-17) weist einen viermal so hohen Anteil Sr im Gegensatz zur Einwaage auf, somit liegt im Material **1c** keine perfekte homogene Verteilung der beiden Metalle Sr und Ce vor. Unter der Annahme, dass in der Zusammensetzung ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,1 \text{ Ce}^{3+}$ (**1c**) ein 9:1-Verhältnis von Sr:Ce im gesamten Bulkmaterial vorliegt, muss es ebenso Bereiche geben die einen erhöhten Ce-Anteil als die Einwaage aufweisen. Ferner konnte die Inhomogenität in unterschiedlich großen Partikeln des Bulkmaterials bestätigt werden. Partikel mit 5 -10 μm Größe zeigen einen höheren Ce-Anteil als die Einwaage (EDX 2, Abb. 3.3-17), kleinere Partikel zeigen dagegen einen geringeren Ce-Anteil als die Einwaage (EDX 3-5, Abb. 3.3-17 und Tab. 3.3-6).

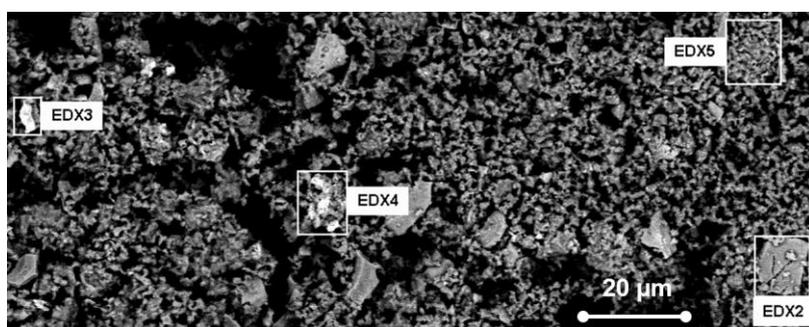


Abb. 3.3-17: REM-Aufnahme von ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,1 \text{ Ce}^{3+}$ (**1c**) sowie die verschiedenen Bereiche, die für EDX-Untersuchungen herangezogen wurden.

Tab. 3.3-6: Vergleich der EDX-Untersuchungen unterschiedlicher Bereiche einer Teilmenge des Bulkmaterials von ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,1 \text{ Ce}^{3+}$ (**1c**).

Bereich	Verhältnis Sr:Ce
EDX 1 (Übersicht)	41 : 1
EDX 2	5,4 : 1
EDX 3	15 : 1
EDX 4	13 : 1
EDX 5	31 : 1

Die elementaren Metalle Sr und Ce wurden zur Synthese möglichst klein zerteilt bzw. gefeilt und nachfolgend miteinander manuell vermörstert. Daher ist lediglich eine Vermengung der Metallpartikel möglich. Eine atomare Homogenisierung wie durch den Einsatz der Elektride in den Mischkristallen ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$)^[97] ist dadurch nicht zu erreichen. Auf Basis der vermengten Metallpartikel Sr/Ce erfolgte anschließend die Schmelzsynthese mit 1*H*-Imidazol. Der Ausgleich des Konzentrationsgradienten zwischen Sr-reichen und Ce-reichen

Partikeln kann ausschließlich während der Schmelzsynthese stattfinden. Die ortsaufgelösten EDX-Messungen bestätigen, dass keine homogene Verteilung beider Metalle möglich ist. Dies kann zudem in den unterschiedlichen Valenzen der beiden Ionen begründet sein, da das Sr-Wirtsgitter nur eine bestimmte Menge an Ce^{3+} ausgleichen kann. Dennoch konnten anhand der vorliegenden ortsaufgelösten EDX-Messungen keine Partikel gefunden werden, die je nur ein Metall enthalten, was die Möglichkeit einer erfolgreichen Dotierung von ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ mit Ce^{3+} aufzeigt, die formal mit ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,1 \text{ Ce}^{3+}$ (**1c**) beschrieben werden kann.

Neben den bereits beschriebenen Koordinationspolymeren ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) und ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) wurde auch das nicht-lumineszierende Netzwerk ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ ^[98] (**5**) auf seine Möglichkeit als Wirtsgitter für das lumineszierende Ce^{3+} -Ion untersucht. Eine Übersicht über die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse von $\text{Ba}^{2+}:\text{Ce}^{3+}$ ist in Tabelle 3.3-4 zu Beginn des Kapitels gegeben.

Die erhaltenen Zusammensetzungen ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$] (**5a - g**) wurden mittels pulverdiffraktometrischer und photolumineszenzspektroskopischer Methoden untersucht. Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie sind in Abbildung 3.3-18 dargestellt.

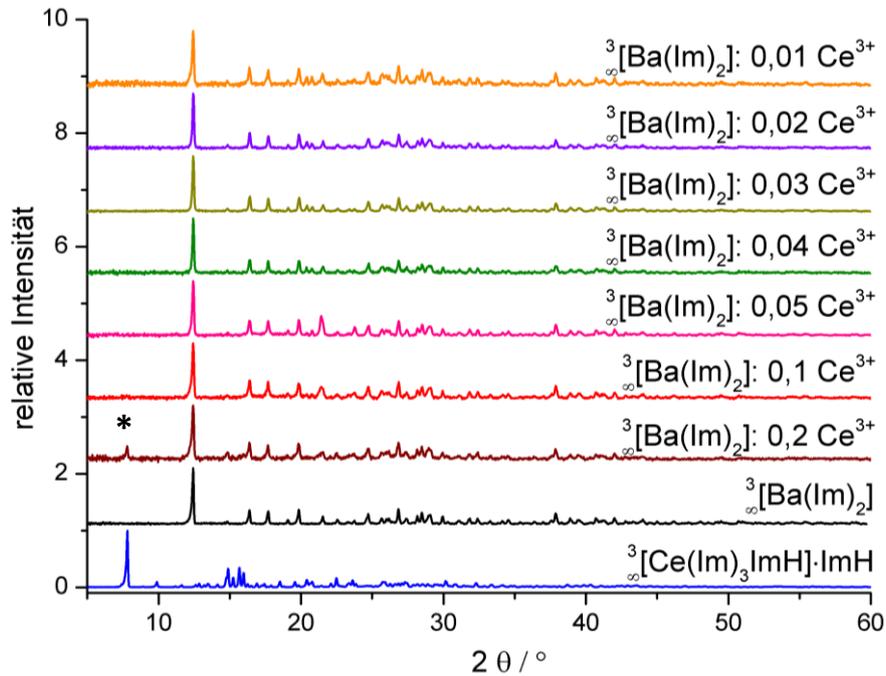


Abb. 3.3.-18: Pulverdiffraktogramme von ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$] (**5a - g**) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Die Diffraktogramme der Verbindungen ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) dienen als Vergleich und zur Identifikation möglicher Phasenseparation. Der schwarze Stern kennzeichnet den Hauptreflex von **4**.

Anhand von Abbildung 3.3-18 kann durch pulverdiffraktometrische Methoden ab einem Ce^{3+} -Gehalt von 20% die Bildung von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) als Nebenphase gefunden werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen den Befund der Phasenseparation, da durch das Vorliegen der Liganden-reicheren Phase ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) die CHN-Werte im Vergleich zu einem Einbau des Ce^{3+} in das Wirtsgitter ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) überbestimmt sind (vgl. dazu Anhang 1). Ferner kann in allen Diffraktogrammen von ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2] : x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**5a - g**)] das Reflexprofil von **5** wiedergefunden werden.

Die hohe Akzeptanz von ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) gegenüber Ce^{3+} überrascht, da zum einen trotz der durch Ce^{3+} zusätzlichen positiven Ladung und der Abwesenheit von Neutralliganden in ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) keine strukturelle Änderung auftritt (vgl. Abb. 3.3-18). Zum anderen besitzen die Ionenradien eine Abweichung von 34% ($R_{\text{Ion}}(\text{Ba}^{2+}) = 1,35$ und $R_{\text{Ion}}(\text{Ce}^{3+}) = 1,01$ pm, beide mit CN 6)^[180].

Die Bulkmaterialien **5a – f** wurden auf ihre spektroskopischen Eigenschaften hin untersucht, um unter anderem die Phasenseparation weiter zu bestätigen. In den Abbildungen 3.3-19 und 3.3-20 sind jeweils die absoluten sowie die normierten Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2] : x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,1$ (**5a - f**)] und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ (**4**) gezeigt.

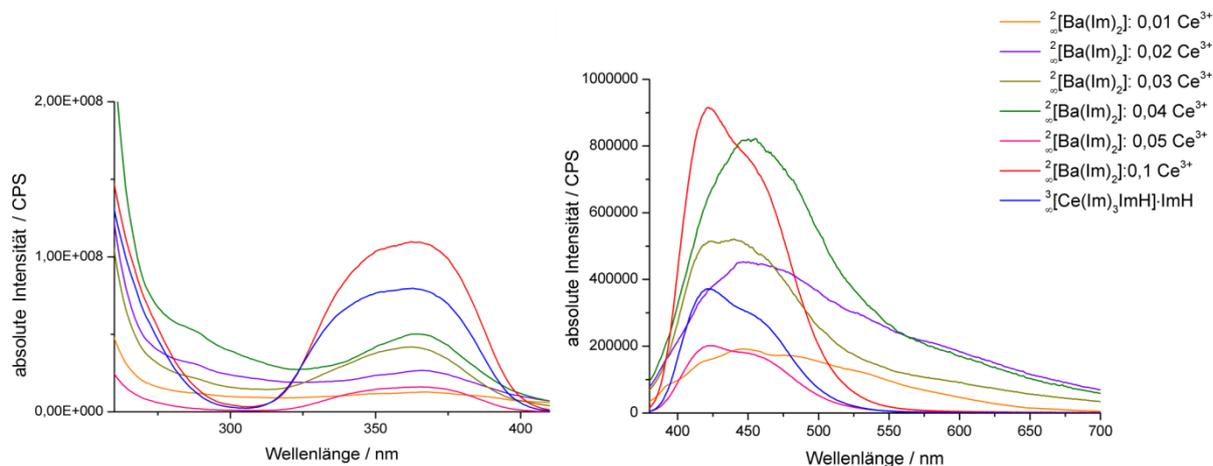


Abb. 3.3-19: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2] : x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,1$ (**5a - f**)]. ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) dient als Vergleich. Die Spektren wurden jeweils mit der maximalen Emissionswellenlänge gemessen ($\lambda_{\text{Em.}} = 422 - 450$ nm sowie $\lambda_{\text{Exc.}} = 363$ nm).

Alle Bulkmaterialien ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2] : x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,1$ (**5a - f**)] zeigen die breitbandige Anregungsbande ($\lambda_{\text{Exc. max.}} = 363$ nm), die der direkten Anregung von Ce^{3+} zugeordnet werden kann.^[102] Mit abnehmendem Ce^{3+} -Gehalt steigt die FWHM der Anregungsbande. Ab einem Ce^{3+} -Gehalt von fünf Prozent weisen die Zusammensetzungen einen für ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) charakteristischen Bandenverlauf auf.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Bulkmaterialien ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]_x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,1$ (**5a - f**)] auch in ihren Emissionsspektren. Mit abnehmendem Ce^{3+} -Gehalt ist eine starke Zunahme der FWHM zu beobachten, die für das Material mit einem Prozent das Maximum erreicht. Die Materialien **5a - d** mit einem Ce^{3+} -Gehalt von weniger als fünf Prozent zeigen zudem einen bathochromen *Shift* des Emissionsmaximums um 28 – 33 nm im Vergleich zum Emissionsmaximum von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**). Ab einem Ce^{3+} -Gehalt von fünf Prozent wird der für **4** charakteristische Verlauf der Emissionsbande detektiert.⁵

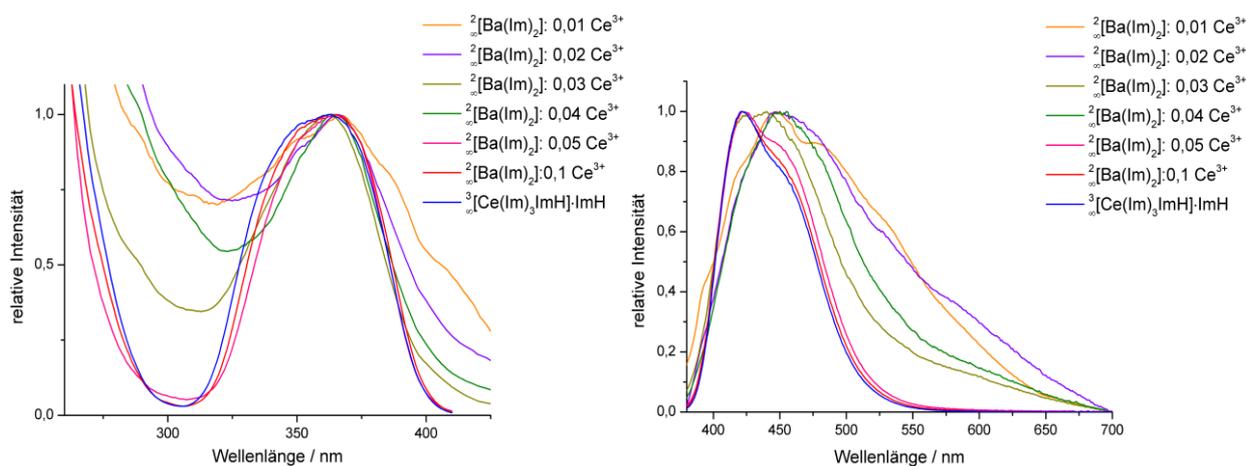


Abb. 3.3-20 Jeweils auf das Maximum normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) von ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]_x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,1$ (**5a - f**)]. ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) dient als Vergleich. Die Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{\text{Exc.}} = 363$ nm gemessen, die Anregungsspektren jeweils für die maximale Emission $\lambda = 422 - 450$ nm.

Entgegen der Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie deuten die spektroskopischen Untersuchungen ein Vorliegen von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) als Nebenphase bereits ab einem Ce^{3+} -Gehalt von fünf Prozent und nicht ab 20% an. Diese Annahme stützt sich auf die Tatsache, dass die Lumineszenz des Ce^{3+} von der chemischen Umgebung abhängig ist (genaueres findet sich in Kap. 2.4) und somit der Bandenverlauf als *fingerprint* gesehen werden kann, um eine identische chemische Umgebung nachzuweisen.

Eine Zusammenfassung relevanter spektroskopischer Daten findet sich in Tabelle 3.3-7.

⁵ Mischungen mit einem höheren Ce^{3+} -Gehalt > 10% weisen einen nahezu identischen Kurvenverlauf analog zu **4** auf und bestätigen die Phasenseparation. Zur besseren Überschaubarkeit sind sie nicht abgebildet.

Tab. 3.3-7: Ausgewählte spektroskopische Daten ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,1$ (**5a - f**)] und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**).

	Max. Emission / nm	FWHM / nm	CIE Koordinaten	
			x	y
${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (4)	422	77	0,149	0,058
${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:0,1 \text{ Ce}^{3+}$ (5f)	422	79	0,150	0,063
${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:0,05 \text{ Ce}^{3+}$ (5e)	422	82	0,150	0,071
${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:0,04 \text{ Ce}^{3+}$ (5d)	455	105	0,196	0,201
${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:0,03 \text{ Ce}^{3+}$ (5c)	440	95	0,191	0,165
${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:0,02 \text{ Ce}^{3+}$ (5b)	450	139	0,232	0,259
${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:0,01 \text{ Ce}^{3+}$ (5a)	448	147	0,214	0,260

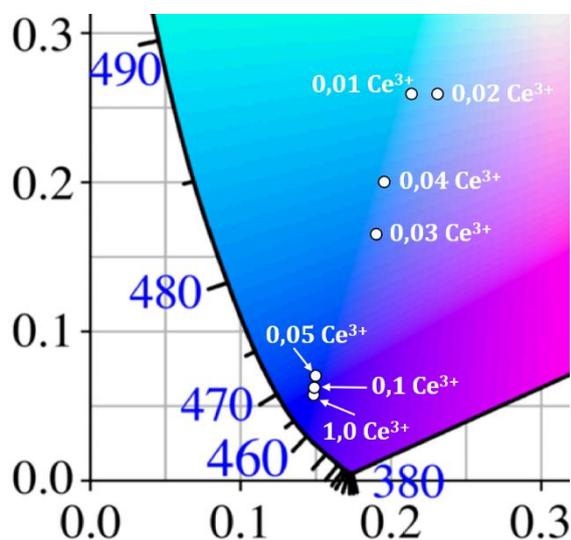


Abb. 3.3-21: Ausschnitt des CIE-Diagrammes mit den berechneten Farbpunkten von ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,1$ (**5a - f**)]. ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) dient als Vergleich.

erfolgreichen Mischbarkeit von ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ mit Ce^{3+} bis zu einem Gehalt von fünf Prozent Ce^{3+} [mit $x = 0,01 - 0,05$ (**5a - f**)] ausgegangen werden.

Wenngleich in diesem Kapitel keine innovativen Leuchtstoffe gefunden wurden, was bei einer derartigen Diskrepanz von Wertigkeit und Ionenradius nahe lag, sollen die gezeigten Untersuchungen die Möglichkeit und die Grenzen von Dotierungen und darüber hinaus Mischbarkeiten der drei Erdalkali-Imidazolate ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**6**), ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) mit dem intrinsisch lumineszierenden Ion Ce^{3+} auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese zeigen.

Anhand der CIE-Koordinaten^[128] ist ein zunehmender bathochromer *Shift* in Richtung des weißen Zentrums des CIE-Diagramms mit abnehmendem Ce^{3+} -Gehalt für den jeweiligen Farbpunkt zu erkennen (vgl. Abb. 3.3-21). Die mit abnehmendem Ce^{3+} -Anteil zunehmende FWHM der Bulkmaterialien spiegelt sich auch in den Farbpunkten wieder.

Abschließend kann aufgrund der Ce^{3+} -Lumineszenzeigenschaften als *fingerprint*-Methode (vergleiche dazu Kap. 2.4) und den gezeigten Änderungen in FWHM, Bandenform sowie veränderter CIE-Koordinaten von einer

3.3.3 Strukturelle Charakterisierung von ${}^3\infty[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2-3$)

Ein Strukturmodell des dreidimensionalen Koordinationspolymers ${}^3\infty[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) konnte mittels Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Dazu wurden farblose Blöckchen auf einem APEX II CCD Diffraktometer bei 100 K vermessen. Das allgemeine Vorgehen der Datenanalyse findet sich in Kapitel 2.3.1. Im Rahmen der Strukturverfeinerung traten mehrere koordinierende Imidazolat-Anionen (Im^-) und neutrale Imidazolmoleküle (ImH) sowie ein in den Kavitäten eingelagertes ImH stark fehlgeordnet auf. Im Falle des eingelagerten ImH lag zudem eine starke Verzerrung des planaren Heterozyklus vor, zudem konnten hier nicht alle Atompositionen des Heterozyklus bestimmt werden.

Um ein verbessertes Strukturmodell des neuen La-Imidazolats ${}^3\infty[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) zu erhalten wurde das stark fehlgeordnete, intercalierte ImH -Molekül mit Materials Studio^[183] modelliert und nachfolgend über *force-field* Methoden geometrieoptimiert und in das durch Einkristallstrukturanalyse erhaltene Modell von **6** eingebracht. Nachfolgend wurden die weiteren Fehlordnungen des Modells sukzessive vernachlässigt und das physikalisch sinnvollste, vereinfachte Strukturmodell von **6** diente nun als Startpunkt für eine Strukturverfeinerung nach Rietveldmethoden. Es wurde das Programm TOPAS 4.2 Academics^[123] verwendet, eine detaillierte Beschreibung der Strukturmodellierung aus Pulverdaten ist in Kapitel 2.3.2 zu finden. In Abbildung 3.3-22 ist das verwendete Startmodell nach Modellierung der intercalierten ImH -Moleküle gezeigt.

Zur Anpassung der Reflexprofile wurde das gemessene Diffraktogramm unter Verwendung der ersten 40 Reflexe indiziert, die Positionen der Reflexe sowie die Kristallitgröße wurden festgehalten, um eine erfolgreiche Profilanpassung zu gewährleisten. Die bevorzugte Orientierung der Kristallite wurde mit einer Kugelflächenfunktion 8. Ordnung beschrieben. Die thermischen Auslenkungsparameter der La-Atome konnten isotrop verfeinert werden. Die Abstände und Winkel innerhalb der Imidazolat-Anionen (Im^-) und Imidazol-Liganden (ImH) wurden durch *rigid body constraints* (siehe Kapitel 2.3.2) auf aus der zugrundeliegenden Einkristallstrukturlösung von **6** bekannte Werte gesetzt und festgehalten; die sp^2 -Hybridisierung der C- und N-Atome des aromatischen, planaren Heterozyklus und die dadurch resultierenden Abstände sowie Winkel rechtfertigen dieses Vorgehen. Zur Beschreibung der Struktur war es zum einen notwendig einige La-N-Abstände durch festgesetzte Werte zu definieren, um physikalisch nicht sinnvolle Werte zu ausschließen. Zum anderen musste für einige

andere La-N-Abstände eine Einschränkung des Mindestwertes definiert werden, um ebenfalls physikalisch nicht sinnvolle Werte auszuschließen. Die Lageparameter der Imidazolatanionen und Neutralliganden wurden über die Verfeinerung von Position und Orientierung der in *rigid body constraints* zusammengefassten Atomlagen verfeinert. Hierbei konnten in wenigen Fällen die Rotationsfreiheitsgrade der Ringsysteme nicht frei verfeinert werden, da auch dies zu physikalisch nicht sinnvollen Ergebnissen führte. Abbildung 3.3-23 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm inklusive Differenzkurve. Die Ergebnisse der Verfeinerung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.3-8 zusammengefasst.

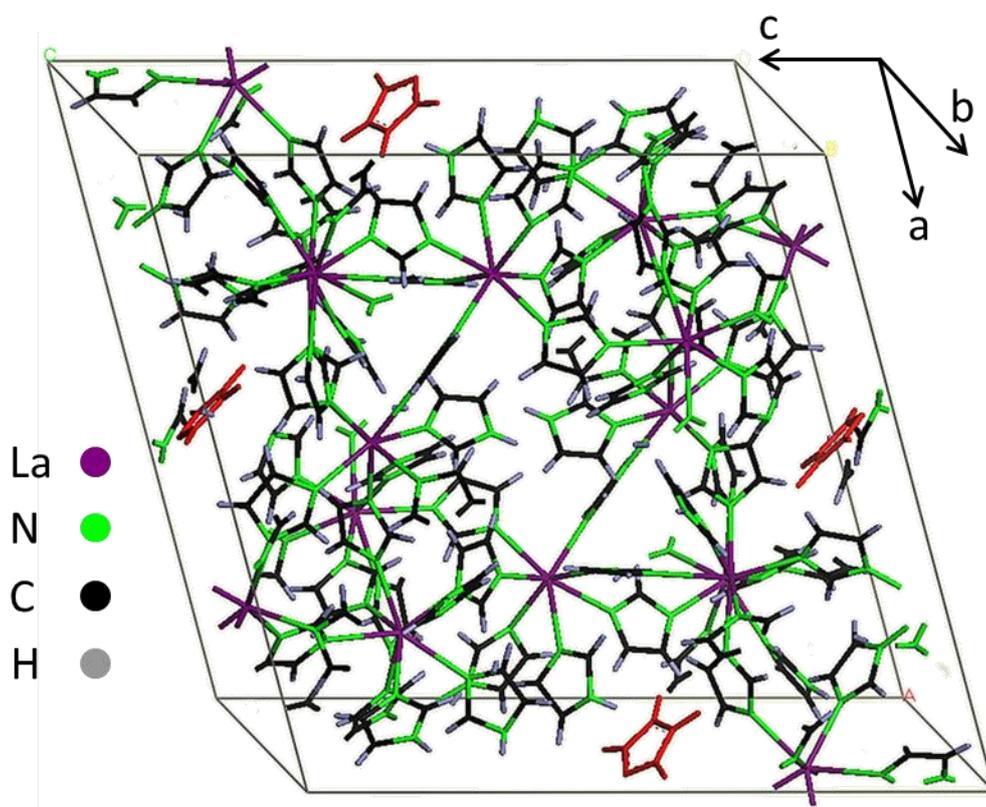


Abb. 3.3-22: Durch Einkristallstrukturdaten erhaltenes Strukturmodell von ${}^3_\infty[La_4(Im)_{12}(ImH)_5] \cdot xImH$ ($x = 2 - 3$) (6) nach Modellierung und Einfügen der intercalierten ImH-Moleküle (in rot dargestellt) durch Materials Studio.^[183]

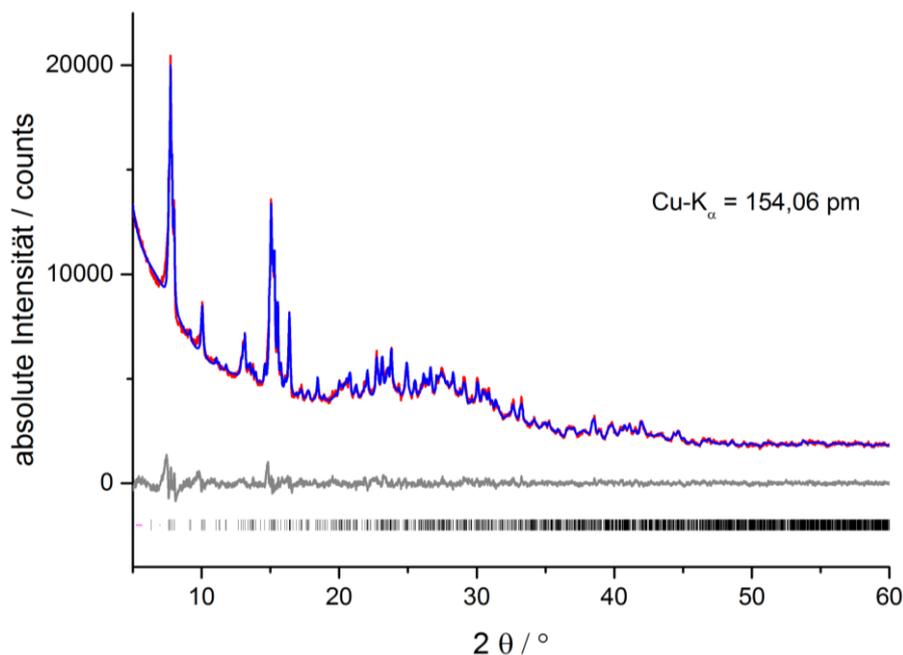


Abb. 3.3-23: Gemessenes (rot) sowie berechnetes Diffraktogramm (blau) von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**12**). Der Differenzplot ist in grau, mögliche Reflexpositionen in schwarz dargestellt ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

Tab. 3.3-8: Ergebnisse der Verfeinerung und ausgewählte kristallographische Daten von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ (**6**) ($x = 2 - 3$) wurde für die Bestimmung der Daten angenommen).

Summenformel	$\text{La}_4\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{N}_{34}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	7620,38
Gitterparameter / pm	$a = 2361,12(2)$ $b = 1344,72(1)$ $c = 2395,83(2)$
Winkel / °	$\beta = 107,91(6)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	7238,2(9)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,75(0)
μ / cm^{-1}	184,88(2)
Z	4
Verwendete Röntgenstrahlung	$\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$)
Messgerät	Bruker D8 Discover
Geometrie	Transmission
Messbereich / °	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Kristallsystem	monoklin, $P2_1/n$
Gemessene Reflexe	2128
Gemessene Datenpunkte	2719
Strukturlösung	Ausgehend von Einkristallstrukturdaten von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$)
Verfeinerung	TOPAS Academic 4.2 ^[123]
Zahl verfeinerter Parameter	95 (18 für Untergrund)
Gütefaktoren	$R_p = 0,022$, $w_{Rp} = 0,030$ $R_{\text{Bragg}} = 0,987$ $\chi^2 = 1,919$ <i>weighted Durbin Watson</i> = 0,644

Da in der beschriebenen Strukturverfeinerung Einschränkungen hinsichtlich einiger Atomabstände definiert wurden, ist eine Abstands- und Winkeldiskussion nicht legitim.

Anhand der vorliegenden Verfeinerung kann über das neue La-Imidazol-Koordinationspolymer folgendes festgehalten werden: Das dreidimensionale Koordinationspolymer $\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Drei der vier kristallographisch unabhängigen La-Atome sind unterschiedlich stark verzerrt pentagonal-bipyramidal von sieben N-Atomen umgeben. Sechs Ecken der Polyeder sind dabei von jeweils $1\kappa\text{N}^1:2\kappa\text{N}^3$ -verbrückenden Imidazol-Anionen und eine Ecke jeweils von einem endständigen Imidazol-Molekül besetzt (*end-on*), wodurch sich eine dreiwertige Valenz für diese La-Kationen ergibt. Das vierte kristallographisch unabhängige La-Atom ist von acht N-Atomen umgeben. Dabei sind sechs Ecken von $1\kappa\text{N}^1:2\kappa\text{N}^3$ -verbrückenden Imidazol-Anionen und zwei Ecken des Polyeders von *end-on* koordinierenden Imidazol-Molekülen besetzt. Über die genaue Geometrie dieses vierten Koordinationspolyeders kann aufgrund der vorliegenden Daten keine Auskunft gegeben werden, eine Dreiwertigkeit ist aber hierfür auch plausibel. Auch wenn die erhaltene Struktur von **6** noch Modellcharakter aufweist, kann anhand der Gütefaktoren und des Differenzplots davon ausgegangen werden, dass die Wahrheit der Struktur von **6** nicht weit vom gezeigten Modell entfernt ist.

Um die Anzahl der intercalierten Imidazol-Moleküle näher bestimmen zu können, wurden die Ergebnisse der Elementaranalyse hinsichtlich dieser Fragestellung überprüft und sind dafür in Tabelle 3.3-9 aufgelistet.

Tab. 3.3-9: CHN-Analysenergebnisse von $\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$), zur Identifikation der Anzahl der intercalierten ImH-Moleküle.

Zusammensetzung	Berechnet / %	Gefunden / %
$\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot \text{ImH}$, $\text{La}_4\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_{36}$	C 36,67, H 3,42, N 28,51	C 37,82, H 3,68, N 29,62
$\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot 2\text{ImH}$ $\text{La}_4\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$	C 37,27, H 3,51, N 28,97	
$\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot 3\text{ImH}$ $\text{La}_4\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_{40}$	C 37,83, H 3,60, N 29,41	

Anhand der Ergebnisse aus Tabelle 3.3-9 kann angenommen werden, dass pro Formeleinheit zwei bis drei ImH-Moleküle intercaliert vorliegen. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit als Formel für das neue La-Imidazol $\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) gewählt.

3.3.3.1 Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) mit Ce^{3+} , Eu^{2+} oder Tb^{3+}

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob das neue La-Imidazolat ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) als Wirtsgitter für die intrinsisch lumineszierenden Ionen Ce^{3+} , Eu^{2+} und Tb^{3+} verwendet werden kann.

Auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese wurden die Materialien ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,5$ (**6a - f**)], ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Eu}^{2+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,1$ (**6g - f**)] und ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Tb}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,1$ (**6h - i**)] erhalten und auf ihre strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften hin untersucht; näheres zur Synthese findet sich in Anhang 1.

Eine Übersicht über die Stoffmengenverhältnisse und die Bezeichnungen der jeweiligen Zusammensetzungen ist in Tabelle 3.3-10 gegeben.

Tab. 3.3-10: Stoffmengenverhältnisse der Mischungsexperimente ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,5$ (**6a - f**)], ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Eu}^{2+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,1$ (**6g - f**)] und ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Tb}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,1$ (**6h - i**)] und die zugehörigen Bezeichnungen.

Stoffmengenverhältnis $\text{La}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$	0,99:0,01	0,95:0,05	0,9:0,1	0,7:0,3	0,5:0,5	
Bezeichnung	6a	6b	6c	6d	6e	
Stoffmengenverhältnis $\text{La}^{3+} : \text{Eu}^{2+}$	0,95:0,05	0,9:0,1	Stoffmengenverhältnis $\text{La}^{3+} : \text{Tb}^{3+}$	0,99:0,01	0,95:0,05	0,9:0,1
Bezeichnung	6f	6g	Bezeichnung	6h	6i	6j

Aufgrund eines nahezu identischen Ionenradius ($R_{\text{Ion}}(\text{La}^{3+}) = 1,10 \text{ pm}$, $R_{\text{Ion}}(\text{Ce}^{3+}) = 1,07 \text{ pm}$, beide für CN 7)^[180] war anzunehmen, dass eine Mischbarkeit von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) mit Ce^{3+} realisierbar ist. Die erhaltenen Materialien wurden mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3.3-24 dargestellt.

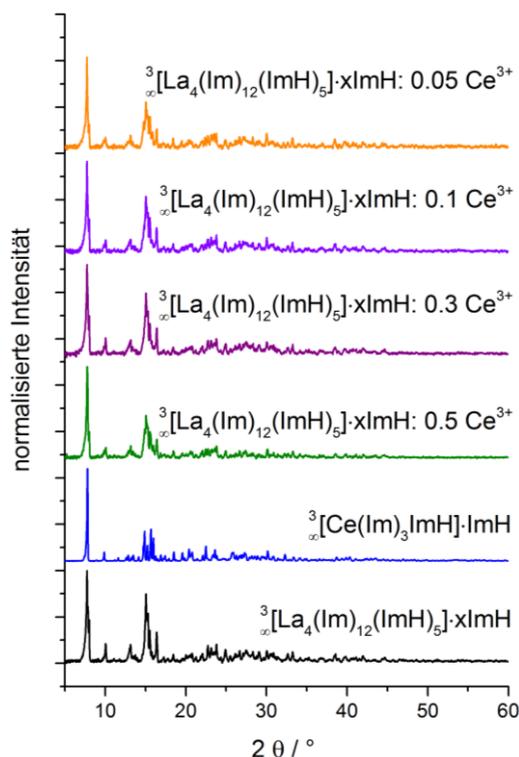


Abb. 3.3-24: Pulverdiffraktogramme der Mischungen von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,05 - 0,5$ (**6b - e**)]. Die Diffraktogramme der Verbindungen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) dienen als Vergleich ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

Die Struktur des Wirtsgitters **6** bleibt erhalten, es konnte keine Phasenseparation bzw. das Einstellen einer Mischungslücke beobachtet werden, und die Pulverdiffraktogramme für solche Beobachtungen zu ähnlich sind. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen das Vorliegen der Struktur von **6** (vgl. dazu Anhang 1).



Abb. 3.3-25: Bulkmaterial der Mischung **6d** (30% Ce^{3+}) unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$).

Die Mischungen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,05 - 0,5$ (**6b - e**)] weisen eine mit bloßem Auge deutlich erkennbare blaue Lumineszenz auf (siehe Abb. 3.3-25). Die Ergebnisse der Photolumineszenzuntersuchungen sind in Abbildung 3.3-26 und 3.3-27 dargestellt. In Tabelle 3.3-11 findet sich eine Zusammenstellung ausgewählter spektroskopischer Daten. Anhand der Anregungsspektren ist ersichtlich, dass sich das Anregungsmaximum der Mischungen **6a - e** im Vergleich zu ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) marginal ändert, es kann die für **4** charakteristische breitbandige $4f-5d$ -Anregung beobachtet werden.

Die Halbwertsbreiten (FWHM) der Anregungsspektren nehmen mit steigendem Ce^{3+} -Anteil zu und nähern sich somit der FWHM von **4**.

In den Emissionsspektren ist eine hypsochrome Verschiebung des Maximums zu erkennen, die mit abnehmendem Ce^{3+} -Anteil zunimmt. Des Weiteren kann eine nicht lineare Abnahme der FWHM beobachtet werden, jedoch ist diese scheinbar nicht vom Ce^{3+} -Anteil abhängig. Ein Vergleich der absoluten Intensitäten zeigt, dass die gen ${}^3\text{[La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,5$ (**6a - e**)] sowohl für Anregung als auch die Emission zu ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) vergleichbare Intensitäten aufweisen. Die Befunde der Anregungs- als auch Emissionsspektren bestärken die Annahme, dass eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung vorliegt und die für Ce^{3+} veränderte chemische Umgebung im Wirtsgitter **6** einen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften des Ce^{3+} hat und somit von einer erfolgreichen Mischbarkeit von ${}^3\text{[La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) mit Ce^{3+} ausgegangen werden kann. Durch das Einbringen der Ce^{3+} -Ionen in das La-Imidazolat **6** erfahren die $5d$ -Zustände des Ce^{3+} eine energetische Anhebung, woraus ein hypsochromer *Shift* der Anregungs- bzw. Emissionsmaxima resultiert.

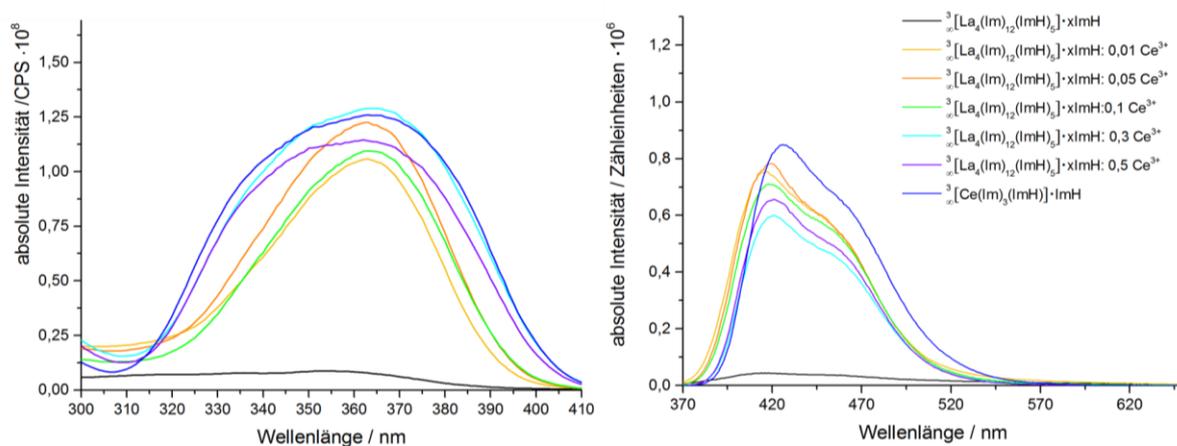


Abb. 3.3-26: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) der Mischungen von ${}^3\text{[La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,5$ (**6a - e**)] sowie ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**), die Spektren wurden jeweils für die maximale Emissionswellenlänge bzw. mit $\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$ aufgenommen.

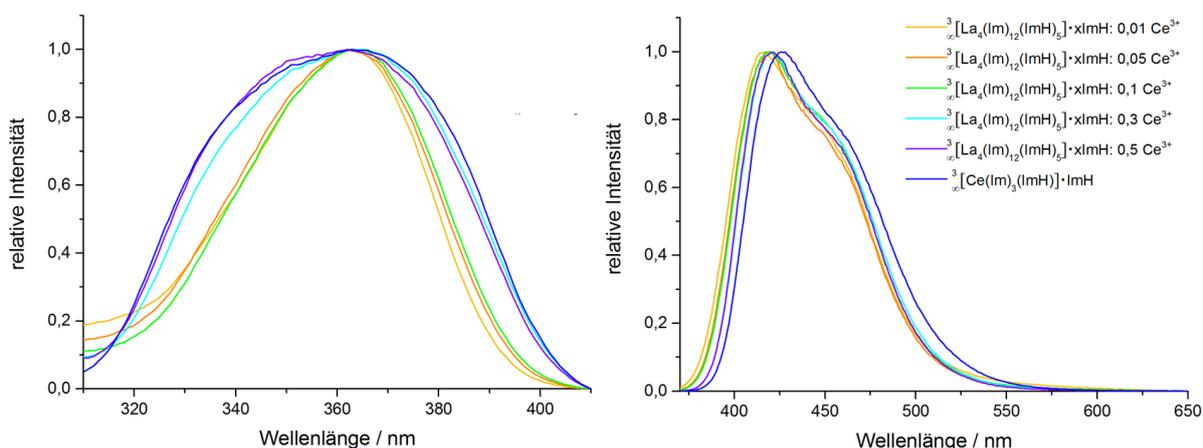


Abb. 3.3-27: Jeweils auf das Maximum normierte Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) der Mischungen von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}_x : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,5$ (**6a - e**)] sowie ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**), die Spektren wurden jeweils für die maximale Emissionswellenlänge bzw. mit $\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$ aufgenommen.

Tab. 3.3-11: Zusammenfassung ausgewählter spektroskopischer Daten der gen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}_x : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,5$ (**6a - e**)] und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**).

Zusammensetzung	Max. Emission / nm ($\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$)	FWHM _{Emi.} / nm	CIE-Koordinaten	
			x	y
${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot \text{ImH}_x : 0,01 \text{ Ce}^{3+}$ (6a)	417	79	0,155	0,064
${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot \text{ImH}_x : 0,05 \text{ Ce}^{3+}$ (6b)	419	76	0,152	0,056
${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot \text{ImH}_x : 0,1 \text{ Ce}^{3+}$ (6c)	418	77	0,152	0,058
${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot \text{ImH}_x : 0,3 \text{ Ce}^{3+}$ (6d)	421	75	0,150	0,059
${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot \text{ImH}_x : 0,5 \text{ Ce}^{3+}$ (6e)	421	74	0,150	0,055
${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (4)	426	77	0,148	0,072

In Einklang mit den Emissionsbanden der Mischungen **6a - e** weisen die zugehörigen nach CIE^[128] berechneten Farbpunkte einen hypsochromen *Shift* im Vergleich zum Farbpunkt von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) auf. Die Farbpunkte sind in Abbildung 3.3-28 gezeigt.

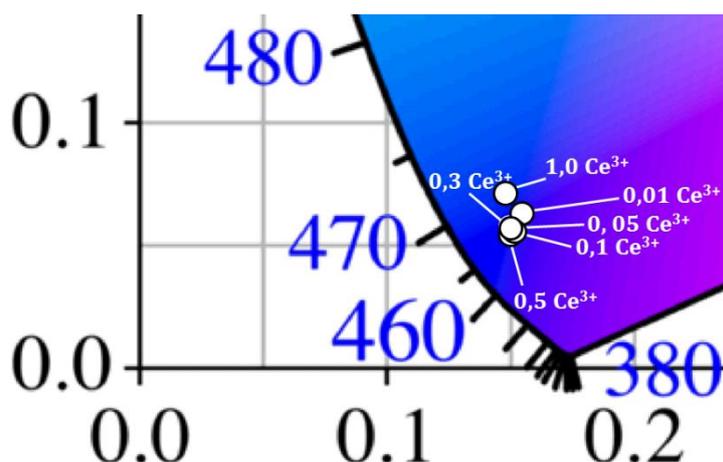


Abb. 3.3-28: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Mischungen von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}_x : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,5$ (**6a - e**)] sowie von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**), $\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$.

Im Vergleich zu den Mischungsexperimenten von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) mit Ce^{3+} aus dem vorangegangenen Kapitel 3.3.2 ist der *Shift* der berechneten Farbpunkte für die Mischungen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}_x : y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,5$ (**6a - e**)] weniger ausgeprägt. Da die Diskrepanz zwischen Wertigkeit und Ionenradius zwischen dem neuen La-Imidazolat **6** und Ce^{3+} bei weitem nicht so stark ist wie für die genannten Erdalkali-Imidazolate ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) und Ce^{3+} , wird die chemische Umgebung des Ce^{3+} in den Mischungen **6a - e** im Vergleich zu ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$

(4) weniger stark verändert und ein weniger ausgeprägter *Shift* ist die Folge. Dennoch bestätigen die Lumineszenz-Eigenschaften der Mischungen **6a - e** den *fingerprint*-Charakter der Lumineszenz von Ce^{3+} (vgl. dazu auch Kapitel 2.4 und 3.3.2).

In Analogie zu den oben behandelten Mischungen des La-Imidazolats **6** mit Ce^{3+} wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht, ob sich ebenfalls Mischungen des dreidimensionalen Netzwerk ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) mit den eigenschaftsrelevanten Ionen Eu^{2+} und Tb^{3+} realisieren lassen. Ferner wurde untersucht, ob es durch Einbringen von Europium in das trivalente Wirtsgitter **6** möglich ist, die bisher nicht beobachtete Oxidationsstufe Eu^{3+} in Imidazolat-Netzwerken zu erreichen.^[97] Bisher endete die der solvensfreien Schmelzsynthese zugrundeliegende Redoxreaktion bei Eu^{2+} . Bei Vorliegen von Eu^{3+} kann aufgrund der intrinsischen Lumineszenz mit den charakteristischen Linienemissionen ein rot emittierendes Material generiert werden.^[184] Die erhaltenen Bulkmaterialien ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} \cdot y\text{Eu}^{2+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,05 - 0,1$ (**6f, g**)] und ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} \cdot y\text{Tb}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,1$ (**6h - j**)] wurden mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht. Eine Auflistung der Stoffmengenverhältnisse und der zugehörigen Bezeichnungen der Mischungsexperimente findet sich in Tabelle 3.3-10 zu Beginn dieses Kapitels. Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie befinden sich in Abbildung 3.3-29 und 3.3-30.

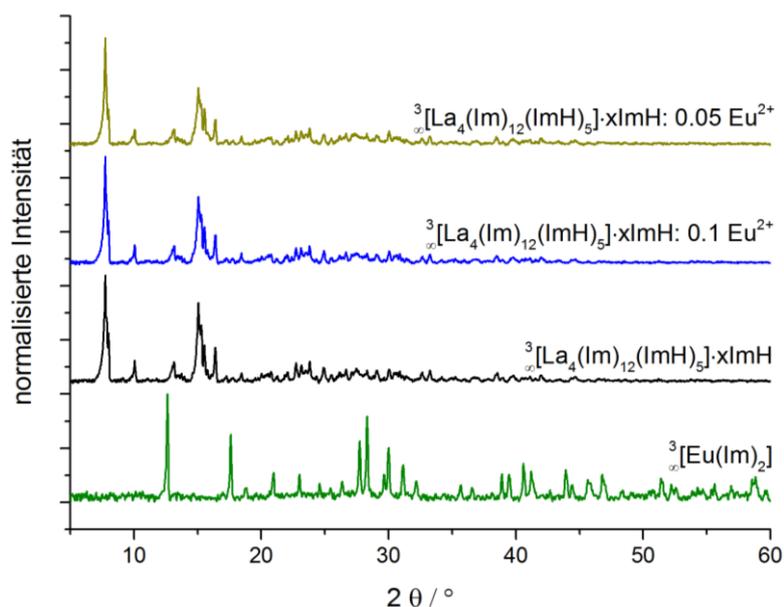


Abb. 3.3-29: Pulverdiffraktogramme der Mischungen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} \cdot y\text{Eu}^{2+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,05, 0,1$ (**6f, g**)]. Die Diffraktogramme der Verbindungen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ (**6**) und ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) dienen als Vergleich ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

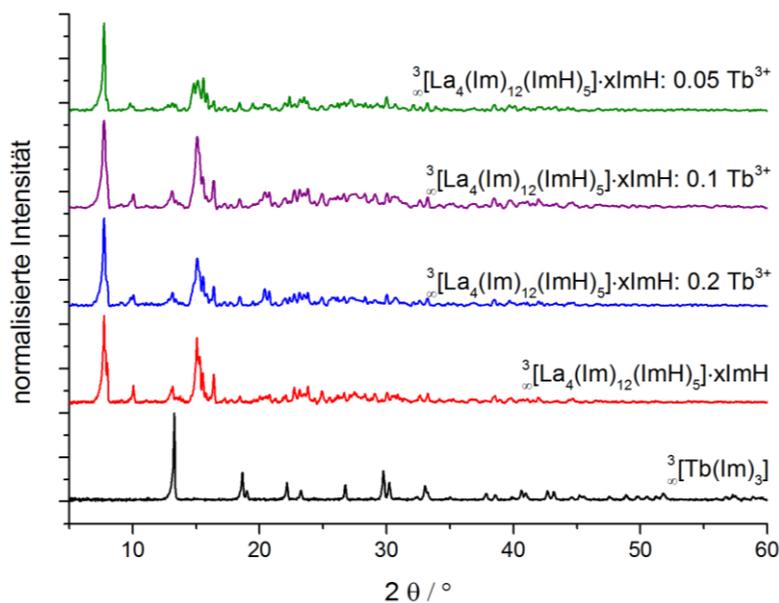


Abb. 3.3-30: Pulverdiffraktogramme der Mischungen $\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Tb}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,1$ (**6h - j**)]. Die Diffraktogramme der Verbindungen $\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ (**6**) und $\infty^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) dienen als Vergleich ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

In beiden Fällen konnte keine Phasenseparation beobachtet werden, die Struktur des Wirtsgitters $\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) blieb in den Eu- und Tb-haltigen Bulkmaterialien erhalten. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen das Vorliegen der Struktur von **6** (vgl. dazu Anhang 1).

Anschließende Photolumineszenzuntersuchungen (Abb. 3.3-31) an den europiumhaltigen Bulkmaterialien $\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Eu}^{2+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,05, 0,1$ (**6f, g**)] zeigen, dass in den Anregungsspektren die für den anionischen Liganden Im^- breitbandige Anregung von ${}^n\text{S} \leftarrow {}^0\text{S}$ ebenso auftritt wie in den Emissionsspektren die blaue Fluoreszenz des Im^- ($\lambda_{\text{max.}} = 417 \text{ nm}$); die spektroskopischen Eigenschaften des Anions wurden bereits in Kapitel 3.3.2 besprochen. In den Emissionsspektren der Eu-haltigen Mischungen $\infty^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Eu}^{2+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,05, 0,1$ (**6f, g**)] konnte die für Eu^{2+} charakteristische breitbandige Emission nicht beobachtet werden (siehe Kapitel 2.4 für die Lumineszenzeigenschaften des Eu^{2+}). Ferner konnte keine für Eu^{3+} charakteristische Linienemission beobachtet werden, mit den Mischungen **6f** und **6g** konnten somit keine Rotemitter realisiert werden.

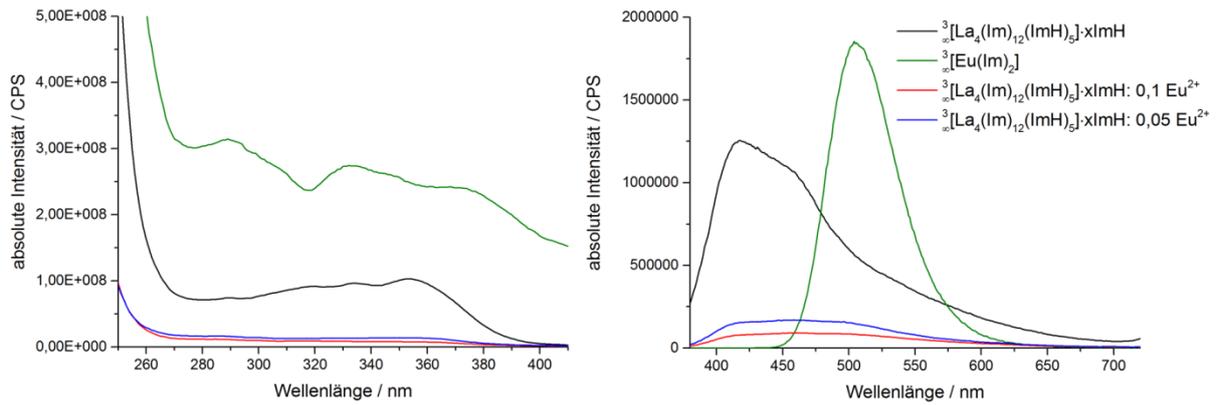


Abb. 3.3-31: Absolute Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der gen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Eu}^{2+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,05, 0,1$ (**6f, g**)]. Die Spektren wurden jeweils für die maximale Anregungs- beziehungsweise Emissionswellenlänge aufgenommen. ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) dient als Vergleich.

Die Photolumineszenzuntersuchungen an den Tb-haltigen Mischungen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Tb}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,1$ (**6h - j**)] sind in Abbildung 3.3-32 gezeigt. Es kann ein hypsochromer *Shift* des Anregungsmaximums für **6h - j** im Vergleich zu ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**2**) um 43 nm beobachtet werden ($\lambda_{\text{Exc. max.}}$ **6h - j** = 256 nm). Die Emissionsspektren aller Tb^{3+} -haltigen Bulkmaterialien zeigen die blaue Fluoreszenz des anionischen Liganden Im^- ($\lambda_{\text{max.}} = 410 \text{ nm}$) sowie das charakteristische Linienspektrum mit den intra-4f-4f-Übergängen ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6 - 2$) für die Tb^{3+} -Emission. Jedoch zeigte sich durch die Mischung kein verstärkender Einfluss auf die Tb^{3+} -Lumineszenz. Im Gegensatz zu den Eu-haltigen Materialien **6f** und **6g** führte die Mischung mit Tb^{3+} nicht zum vollständigen *Quenching* der Lumineszenz.

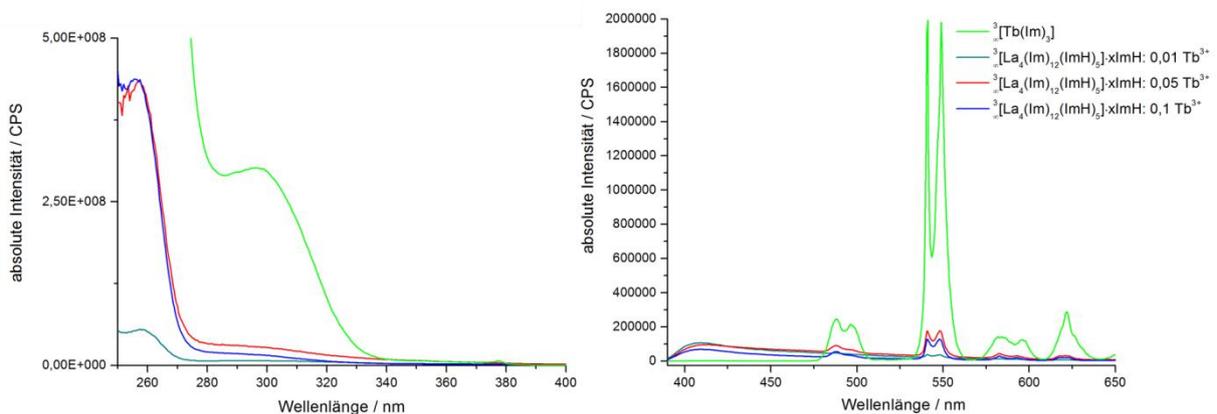


Abb. 3.3-32: Absolute Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der gen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Tb}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,1$ (**6h - j**)]. Die Spektren wurden jeweils für die maximale Anregungs- ($\lambda_{\text{Em.}} = 541 \text{ nm}$) beziehungsweise Emissionswellenlänge ($\lambda_{\text{Exc.}} = 257 \text{ nm}$) aufgenommen. ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) dient als Vergleich.

3.3.4 Strukturelle Charakterisierung von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$

Neben einem Gadolinium-Imidazolat der Zusammensetzung ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ (**10**),^[107] welches im Rahmen dieser Arbeit als Wirtsgitter bei der Synthese verschiedener Mischungsexperimente diente, konnte auch eine weitere neue Gd-Verbindung ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) isoliert werden. Das Reflexprofil von Verbindung **7** trat bereits in vorhergehenden Arbeiten während pulverdiffraktometrischer Untersuchungen auf,^[181] jedoch gelang die strukturelle Charakterisierung von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) mittels pulverdiffraktometrischer Methoden zufriedenstellend erst im Rahmen dieser Dissertation. Verbindung ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) ist isostrukturell zu ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**). Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Bulkmaterials des neuen Gd-Imidazolats ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) mit dem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramm von ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ (**10**) und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) ist in Abbildung 3.3-33 gezeigt.

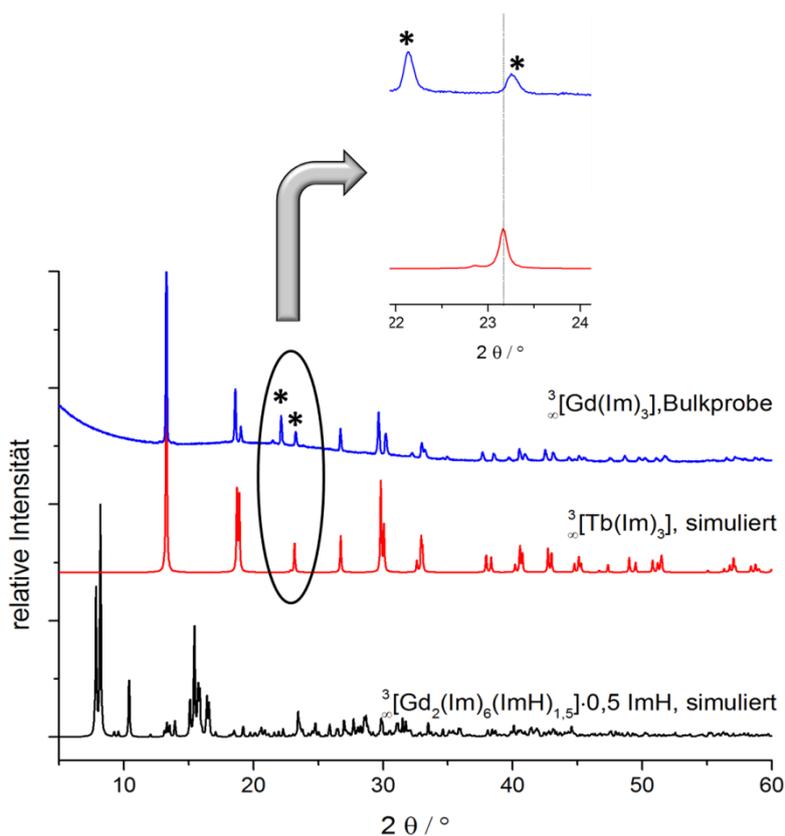


Abb. 3.3-33: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) Bulkprobe (blau), den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) (rot) und ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ (**10**) (schwarz) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Schwarze Sterne kennzeichnen zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$.

Aus dem Vergleich der Pulverdiffraktogramme von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) (Abb. 3.3-33) ist ersichtlich, dass die Diffraktogramme von **3** und **7** bis auf wenige Ausnahmen (Reflexe bei 22,13 und 23,25° in 2θ , vgl. Abb. 3.3-33) sehr gut übereinstimmen.

Unter Berücksichtigung dieser beiden zusätzlichen Reflexlagen erfolgte eine erfolgreiche Zellindizierung mit dem Programm TOPAS 4.2 Academics^[123] anhand von 20 Reflexen im 2θ -Bereich von 12 - 46°. Die Indizierung ergab eine trigonale Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 934,52$ pm und $c = 2363,75$ pm. $R3$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$ und $R\bar{3}m$ wurden als mögliche Raumgruppen bestimmt, für die weiteren Schritte der Strukturbestimmung wurde die Raumgruppe $R3$ ausgewählt.

Die im Folgenden durchgeführte Profilanpassung über Fundamentalparameter und Zellverfeinerung nach der Pawley-Methode^[185] ergab die verfeinerten Zellparameter $a = 932,91$ pm und $c = 2363,75$ pm. Die im Anschluss durchgeführte Strukturlösung erfolgte über *simulated annealing*-Methoden. Eine genaue Beschreibung der Methoden findet sich in Kapitel 2.3.2. Im Gegensatz zu ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) ergaben sich zwei kristallographisch unabhängige Gd-Positionen mit den speziellen Lagen Gd1: $x = 0$, $y = 0$ und $z = 0,157$ sowie Gd2: $x = 0$, $y = 0$ und $z = 0,662$. Die ungefähren Positionen der Imidazolat-Anionen wurden im nächsten Schritt ebenfalls durch *simulated annealing*-Methoden bestimmt.

```
rigid
load z_matrix {
X1
X2 X1 0.1
N1 X1 1.18 X2 90
C2 X1 1.18 X2 90 N1 72
C3 X1 1.18 X2 90 C2 72
N4 X1 1.18 X2 90 C3 72
C5 X1 1.18 X2 90 N4 72
H2 X1 2.05 X2 90 N1 72
H3 X1 2.05 X2 90 C2 72
H5 X1 2.05 X2 90 N4 72
}
Translate(@ 0, @ 0, @ 0)
Rotate_about_axes(@ 0, @
0, @ 0)
```

Abb. 3.3-34: Z-Matrix zur Beschreibung eines Imidazolanions mit den in TOPAS benötigten Befehlen zur Verfeinerung der Position und Orientierung des Anions.

Zur Beschreibung der Imidazolat-Anionen (Im^-) wurden *rigid body constraints* mit Z-Matrizen zur Definition der Abstände und Winkel verwendet. Die Z-Matrix zur Beschreibung eines einzelnen Imidazolat-Anions ist in Abbildung 3.3-34 dargestellt. Die in der Z-Matrix enthaltenen Abstandsparameter wurden so gewählt, dass sie aus Einkristallstrukturdaten bekannten Werten des Liganden 1*H*-imidazol entsprechen. Die Positionen X1 und X2 bildeten hierbei Zusatzpositionen, die nötig waren, um die Heterozyklen geometrisch mit Hilfe der Z-Matrix zu konstruieren. Die Werte der Parameter zur Beschreibung der planaren und Diederwinkel entsprechen denen sp^2 -hybridisierter C- und N-Atome in einem aromatischen, planaren, fünfgliedrigen Heterozyklus.

Die abschließende Strukturverfeinerung mittels Rietveld-Methoden erfolgte wie auch schon alle vorangegangenen Schritte mit dem Programm TOPAS 4.2 Academics.^[123] Die Reflexprofile wurden aus dem vorangegangenen Schritt der Zellverfeinerung übernommen. Die bevor-

zugte Orientierung der Kristallite wurde mit einer Kugelflächenfunktion 8. Ordnung beschrieben. Temperaturfaktoren wurden nicht verfeinert. Die z-Koordinaten der beiden Gd-Atome konnten frei verfeinert werden. Bei der Verfeinerung der Struktur war es notwendig, für die Gd-N-Abstände eine Einschränkung hinsichtlich eines Mindestwertes zu definieren, um physikalisch nicht sinnvolle Werte zu vermeiden.

Die Lageparameter der Imidazolat-Anionen wurden über die Verfeinerung von Position und Orientierung der in *rigid body constraints* zusammengefassten Atomlagen verfeinert. Abbildung 3.3-35 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm inklusive Differenzkurve.

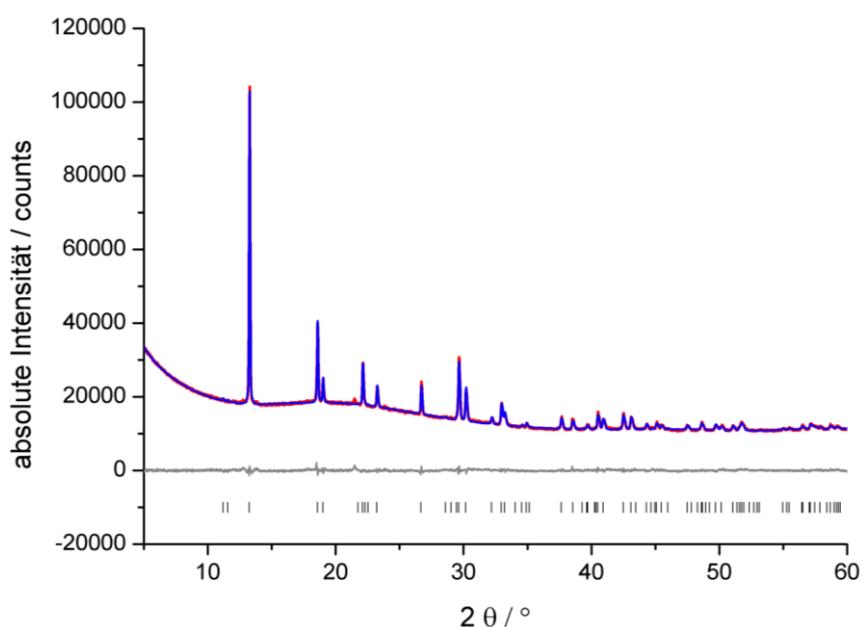


Abb. 3.3-35: Gemessenes (rot) sowie berechnetes Diffraktogramm (blau) von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06$ pm) Der Differenzplot ist in grau, mögliche Reflexpositionen in dunkelgrau dargestellt.

Die Ergebnisse der Verfeinerung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.3-12 zusammen gefasst.

Das Ergebnis der Verfeinerung zeigt, dass die Verbindung ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) wie ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert, wobei im Unterschied zur Tb-Verbindung der Gitterparameter c in **7** verdoppelt ist. Beide Verbindungen bilden dreidimensionale Netzwerkstrukturen aus. Im hier verfeinerten Strukturmodell von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) sind die beiden kristallographisch unabhängigen Schweratome oktaedrisch von jeweils sechs Imidazolat-Anionen umgeben, wobei die Im^- in einem $1\text{kN}^1:2\text{kN}^3$ -Verbrückungsmodus zwischen den Gd-Atomen angeordnet sind. In ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) liegt eine trigonal-prismatische Koordination der Schweratome durch ebenfalls sechs Imidazolat-Anionen vor, welche auch hier $1\text{kN}^1:2\text{kN}^3$ -

verbrückend zwischen den Tb-Atomen liegen (siehe Abb. 3.3-36). Für die Schweratome beider Netzwerke ergibt sich eine dreiwertige Valenz.

Tab. 3.3-12: Ausgewählte kristallographische Daten von ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**).

Summenformel	$\text{GdC}_9\text{H}_9\text{N}_4$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	358,46
Gitter parameter / pm	$a = 934,09(2)$ $c = 2368,15(6)$
Winkel / °	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	1789,4(8)
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,99(0)
μ / cm^{-1}	357,55(2)
Z	6
Verwendete Röntgenstrahlung	$\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 154,060$)
Messgerät	Bruker D8 Discover
Geometrie	Transmission
Messbereich / °	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Kristallsystem	trigonal, $R\bar{3}$
Gemessene Reflexe	118
Gemessene Datenpunkte	5436
Strukturlösung	<i>simulated annealing</i>
Verfeinerung	TOPAS Academic 4.2 ^[123]
Zahl verfeinerter Parameter	46 (12 für Untergrund)
Gütefaktoren	$R_p = 0,015, w_{Rp} = 0,014$ $R_{\text{Bragg}} = 0,409 \chi^2 = 1,783$ <i>weighted Durbin Watson</i> = 0,646

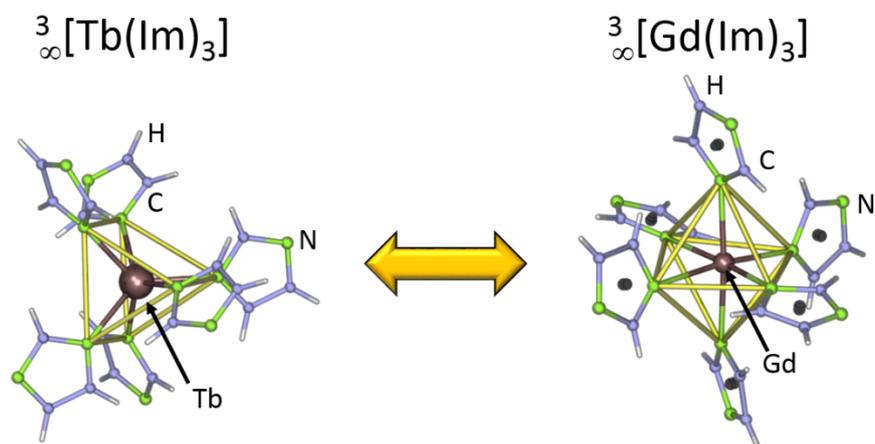


Abb. 3.3-36: Vergleich der Koordinationssphäre der Schweratome in ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) (trigonal-prismatisch) und in ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) (oktaedrisch). Die schwarzen Punkte in den Im^- stammen von den zur Strukturlösung verwendeten benötigten zentroiden Zusatzpositionen (siehe Haupttext).

Da sowohl in der bekannten Struktur von **3** als auch in der neuen Struktur von **7** alle sechs anionischen Liganden jeweils zwei Metallzentren verknüpfen, resultiert in beiden eine drei-

dimensionale Netzwerkstruktur; ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **7** ist in Abbildung 3.3-37 gezeigt.

Durch die Strukturlösung von **7** können auch die von *Zurawski*^[139] dargestellten Imidazolat-Koordinationspolymere ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3]$ (Ln = Y, Dy - Tm, Lu) nun als strukturell vollständig aufgeklärt angesehen werden. In den pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der zugehörigen Bulkmaterialien waren ebenfalls die mit einem schwarzen Stern gekennzeichneten Reflexe mit der Struktur, die für ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) beobachtet wurde, bisher nicht zu erklären.

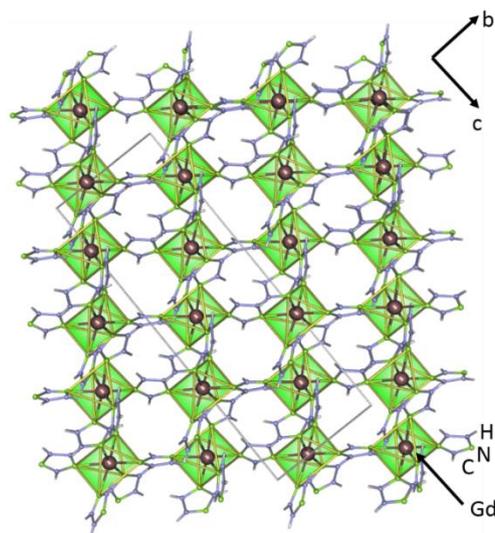


Abb. 3.3-37: Ausschnitt der Kristallstruktur von ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) entlang der kristallographischen *a*-Achse.

3.3.4.1 Untersuchungen zur Mischbarkeit von Gd-Imidazolaten ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ und ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ mit Tb^{3+} , Ce^{3+} oder Eu^{2+}

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich die beiden Gd-Imidazolate ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ (**10**) als Wirtsgitter für die intrinsisch lumineszierenden Ionen Tb^{3+} , Ce^{3+} und Eu^{2+} verwendet werden können. Auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese wurden unterschiedliche Stoffmengenverhältnisse der jeweiligen Metalle mit dem Liganden 1*H*-Imidazol umgesetzt; näheres zur Synthese findet sich in Anhang 1. Eine Übersicht über die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse ist in Tabelle 3.3-13 gegeben.

Die erhaltenen Bulkmaterialien der Mischungsexperimente der Gd-Imidazolate mit den Ionen Tb^{3+} , Eu^{2+} und Ce^{3+} wurden mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in den Abbildungen 3.3-38 und 3.3-39 dargestellt.

Tab. 3.3-13: Stoffmengenverhältnisse der Mischungsexperimente von Gd-Imidazolaten $\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und $\infty[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ (**10**) mit den Ionen Tb^{3+} , Eu^{2+} und Ce^{3+} .

Stoffmengenverhältnis $\text{Gd}^{3+} : \text{Tb}^{3+}$	0,99:0,01	0,9:0,1	0,7:0,3	0,5:0,5	
Bezeichnung	7a	7b	7c	7d	
Stoffmengenverhältnis $\text{Gd}^{3+} : \text{Eu}^{2+}$	0,99:0,01	0,95:0,05	0,9:0,1	0,8:0,2	0,5:0,5
Bezeichnung	7e	7f	7g	7h	7i
Stoffmengenverhältnis $\text{Gd}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$	0,95:0,05	0,9:0,1	0,8:0,2	0,7:0,3	0,5:0,5

Anhand von Abbildung 3.3-38 (links) ist erkennbar, dass in den Bulkmaterialien $\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3] : x \text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] keine Phasenseparation zu beobachten ist und die Struktur $\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ beibehalten wird. Die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen $\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) bewirkt, dass die zugehörigen Pulverdiffraktogramme sehr ähnlich sind. Jedoch ist keine Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe möglich. Die Grenze der Mischbarkeit von **7** und **3** wurde nicht gefunden.

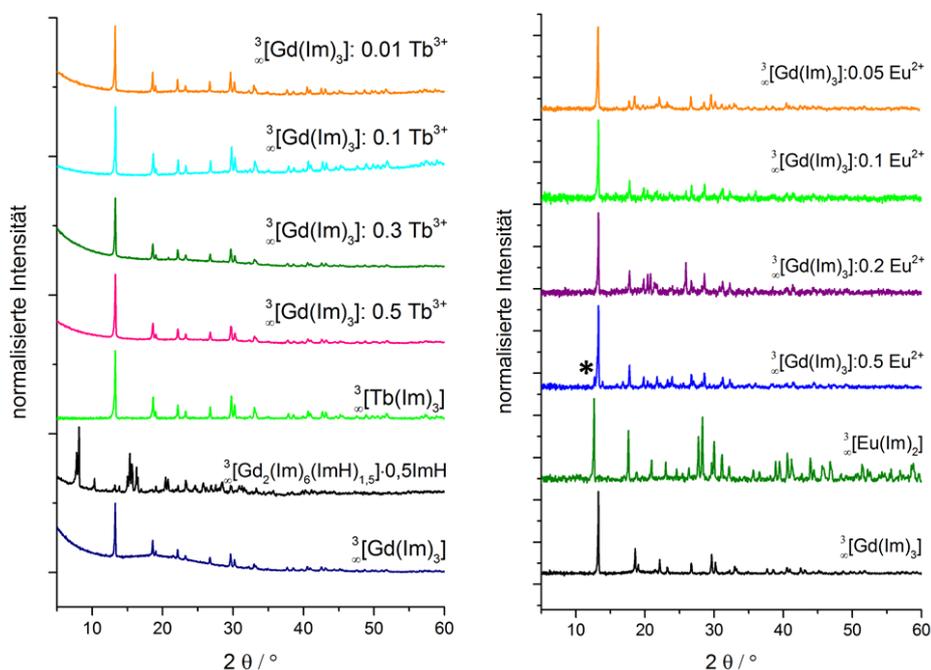


Abb. 3.3-38: Pulverdiffraktogramme der Mischungen $\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3] : x \text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] (links) und $\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3] : x \text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,05 - 0,5$ (**7e - i**)] (rechts). Die Diffraktogramme der Verbindungen $\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**), $\infty[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ (**10**), $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und $\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) dienen als Vergleich ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Der schwarze Stern kennzeichnet die beginnende Phasenseparation (siehe Text).

Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen das Vorliegen der Struktur von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) (vgl. Anhang 1).

Mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen an den Bulkmaterialien ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3] \cdot x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,05 - 0,5$ (**7e - i**)] (Abb. 3.3-38, rechts) ist die Phasenseparation in die zugrundeliegenden Strukturen von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) ab einem Eu-Anteil von 50% zu erkennen. Ergänzend dazu bestätigt die Elementaranalyse die Phasenseparation im zugehörigen Bulkmaterial (vgl. Anhang 1), da durch die Bildung von ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) als Nebenphase das gesamte Gemenge Liganden-ärmer wird und somit die CHN-Werte der Elementaranalyse unterbestimmt sind.

Die Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen an den Bulkmaterialien der Umsetzungen zwischen Gd, Ce und 1*H*-Imidazol zeigen, dass unabhängig vom eingesetzten Ce^{3+} -Gehalt sowohl die Struktur des neuen Gd-Imidazolats ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) als auch die Struktur von ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ (**10**) in den Gd-/Ce-haltigen Bulkmaterialien auftreten (vgl. Abb. 3.3-39).

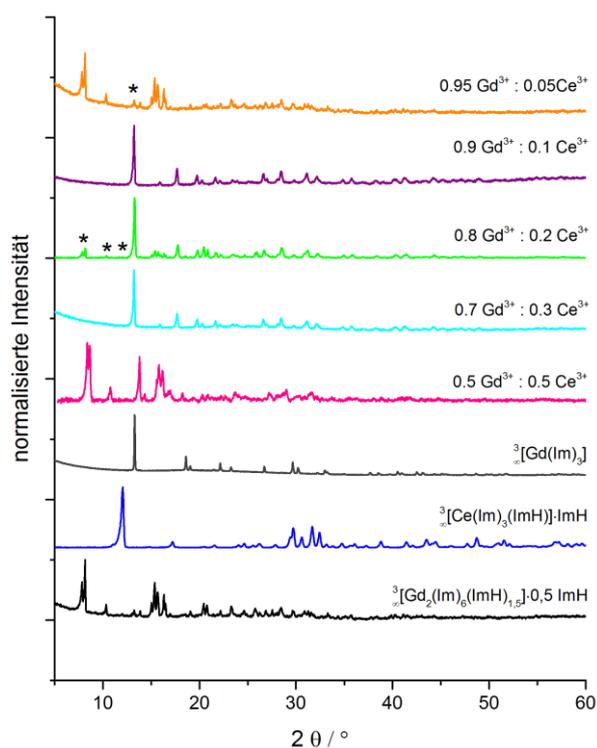


Abb. 3.3-39: Pulverdiffraktogramme der Produkte der Umsetzungen von Gd, Ce und 1*H*-Imidazol, die Stoffmengenverhältnisse der beiden Metalle sind jeweils angegeben. Die Diffraktogramme der Verbindungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**), ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ (**10**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ (**4**) dienen als Vergleich ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Schwarze Sterne kennzeichnen jeweils Reflexe, die einer bekannten Phase zuzuordnen sind, siehe dazu Haupttext.

In Tabelle 3.3-14 ist eine Übersicht der eingesetzten Stoffmengenverhältnisse von Gd^{3+} und Ce^{3+} und über die jeweils beobachteten Gd-Imidazolate gegeben.

In Anlehnung an die *Goldschmidtsche Regel*^[186] wurde eine Abhängigkeit zwischen dem mittleren Ionenradius der beiden Ionen Gd^{3+} und Ce^{3+} (in der jeweiligen Koordinationszahl sowie im entsprechenden Mol-Verhältnis) und dem Auftreten der beiden Gd-Imidazolate ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$ (**10**) untersucht.

Tab. 3.3-14: Übersicht über die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse von $\text{Gd}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$ (Mol-%) und die beobachteten Gd-Imidazolat-Phasen.

Verhältnis $\text{Gd}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$	Beobachtete Gd-Imidazolatphase, hauptsächliches Reflexprofil
0,95 : 0,05	${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$
0,9 : 0,1	${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$
0,8 : 0,2	${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$
0,7 : 0,3	${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$
0,5 : 0,5	${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$

Zwischen dem Auftreten der beiden Koordinationspolymere **7** und **10** und dem eingesetzten $\text{Gd}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ -Verhältnis konnte kein linearer Zusammenhang gefunden werden. Da es sich bei den Bulkmaterialien aus den Umsetzungen von Gd, Ce und 1H-Imidazol somit um Phasengemenge handelt, dienen die Ergebnisse der Elementaranalysen einer groben Zuordnung der jeweiligen Grundstruktur (vgl. Anhang 1). Ferner muss das Vorliegen eines Phasengemenges bei den später folgenden Deutungen der Lumineszenzeigenschaften bedacht werden.

Die Bulkmaterialien aus den Mischungsexperimenten von Gd und Tb bzw. Eu und dem Liganden 1H-Imidazol wurden auf ihre spektroskopischen Eigenschaften bei Anregung mit UV-Licht untersucht. Die Befunde der Photolumineszenzuntersuchungen sind in den Abbildungen 3.3-40 bis 3.3-45 dargestellt.

Anhand von Abbildung 3.3-40 sind die Anregungs- und Emissionsspektren der Mischungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3] : x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] sowie von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) dargestellt. In den absoluten Anregungs- und Emissionsspektren ist ersichtlich, dass in den Mischungen **7a - d** eine Verstärkung der Tb^{3+} -Lumineszenz im Vergleich zu ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) mit 100% Leuchtzentren auftritt.

In den Anregungsspektren aller Mischungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3] : x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] sind keine direkten 4f-4f-Anregungen zu erkennen, somit liegt auch hier ein Antenneneffekt des anionischen Liganden Im^- vor. Gleiches gilt für die bekannte Verbindung ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**). Die

Anregungsspektren (Abb. 3.3-39, links) von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] weisen unterschiedliche Anregungsmaxima auf ($\lambda_{\text{Exc.,max.}} = 254 - 300$ nm). Das Anregungsmaximum von **3** ist mit $\lambda = 300$ nm in Einklang mit der Literatur.^[101] Auffällig ist, dass die absoluten Anregungsintensitäten der Mischungen mit einem Tb^{3+} -Gehalt von $> 10\%$ eine größere Intensität als ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) aufweisen.

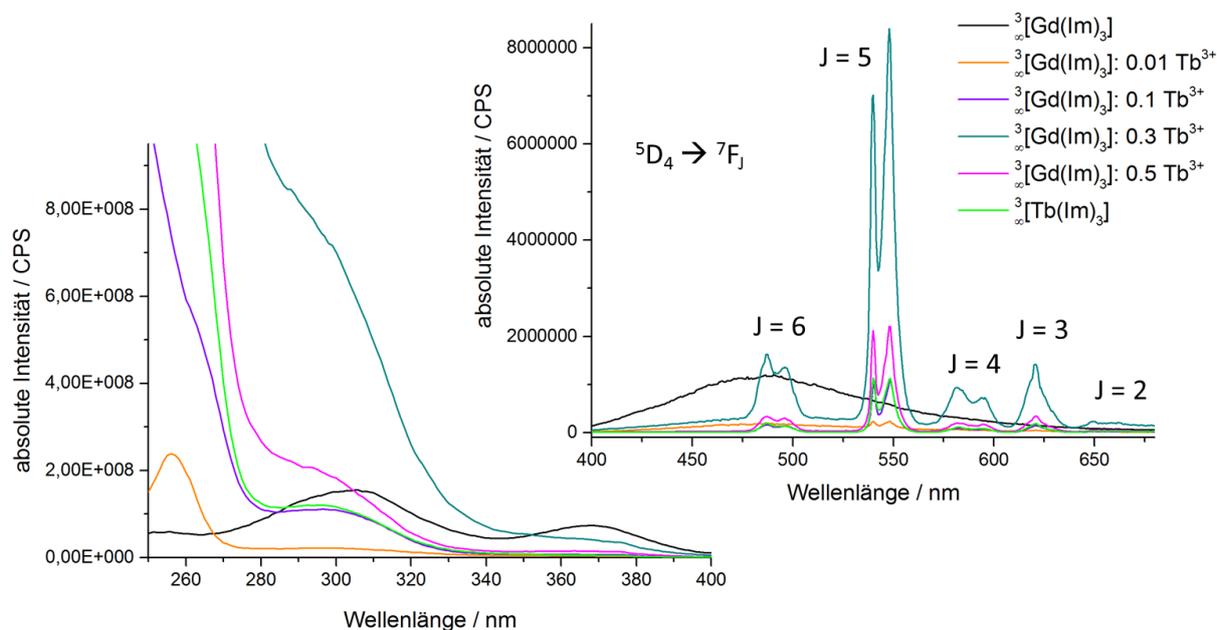


Abb. 3.3-40: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) der Mischungen von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] und ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) sowie ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**), die Spektren wurden jeweils für die maximale Emission ($\lambda_{\text{Em.}} = 547$ nm) bzw. für $\lambda_{\text{Exc.}} = 300$ nm aufgenommen.

Interessanterweise zeigt auch das Anregungsspektrum von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) zwei Anregungsmaxima $\lambda = 310$ und 368 nm. Zur Klärung, ob diese spektroskopischen Eigenschaften auf den anionischen Liganden Im^- zurückzuführen sind, wurde Natrium-Imidazolat (Na^+Im^-) (**14**) als spektroskopische Referenz synthetisiert, da das freie Anion nicht handhabbar ist. Vergleiche dazu auch Kapitel 3.3.2 sowie zur Synthese siehe Referenz [102].

Aus dem Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren von dem eingesetzten 1*H*-Imidazol, Na^+Im^- und ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) (vgl. Anhang 1, Abb. A4-4 und A4-5) ist ersichtlich, dass die spektroskopischen Eigenschaften von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) auf den anionischen Liganden Im^- zurückzuführen sind. Der Schweratomeffekt des Gadoliniums kann die Spin-Bahn-Kopplung vergrößern und somit zu einer bereits bei Raumtemperatur sichtbaren Phosphoreszenz führen.^[187] Die durch den Schweratomeffekt nicht mehr unterdrückte Phosphoreszenz des Liganden 4,4'-Bipyridin konnte bereits gezeigt werden.^[188]

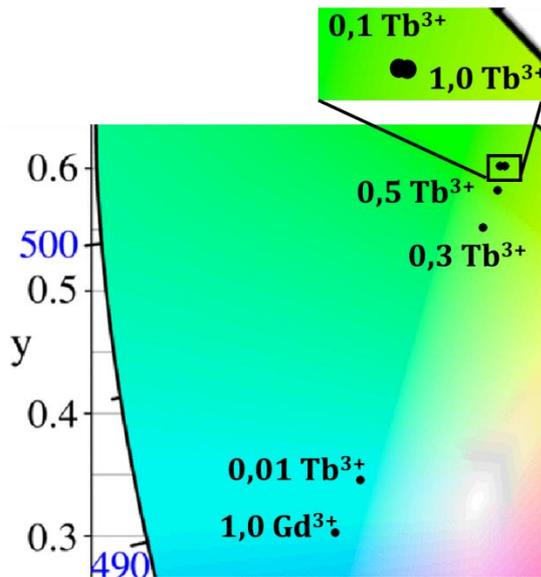


Abb. 3.3-41: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Mischungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] und der Verbindungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**), $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$.

Da diese Emissionsbande in den Emissionsspektren der Mischungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] (vgl. Abb. 3.3-40, rechts) nicht auftritt und diese ausschließlich die für Tb^{3+} charakteristischen Linienemissionen der ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6 - {}^7\text{F}_2$ Übergänge zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass eine effiziente Energieübertragung zwischen angeregten Triplettzuständen des Im^- und den angeregten Tb^{3+} -Niveaus auftritt. Somit liegt in den hergestellten Mischungen **7a - d** ein effizienter Antenneneffekt oder LMET (Ligand-Metall-Energie-Transfer) des Im^- vor. Die Bulkmaterialien mit einem Tb^{3+} -Gehalt von $\geq 10\%$ zeigen in ihren Emissionsintensitäten ebenfalls eine Zunahme der Emissionsintensitäten im Vergleich zu ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**), wobei das Maximum für einen Tb^{3+} -Gehalt von 30% erreicht wird. Da anhand der Anregungs- und Emissionsspektren der Mischungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] ersichtlich ist, dass bereits weniger als 100% Prozent Leuchtzentren eine höhere Intensität aufweisen, kann dies ein Hinweis auf das Vorliegen eines Konzentrationsquenchings in ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) sein.

In Anlehnung an die CIE-Norm von 1931^[128] wurden die Farbpunkte der Mischungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] berechnet und sind im Vergleich zu den Farbpunkten der Verbindungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) in Abbildung 3.3-41 dargestellt. Wie in den zugehörigen Emissionsspektren ist eine Zunahme der Tb^{3+} -Emission mit einem bathochromen *Shift* des Farbpunktes vom türkisfarbenen in den grünen Bereich des CIE-Diagramms verbunden.

Im Gegensatz zu den Mischungen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5]:x\text{ImH}:y\text{Tb}^{3+}$ [$x = 2 - 3, y = 0,01 - 0,1$ (**6h - j**)] (Kapitel 3.3.4.1) zeigen die hier vorgestellten Mischungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] eine Intensivierung der Tb^{3+} -Lumineszenz.

Durch das Einbringen von Eu in das dreiwertige Wirtsgitter ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) sollte überprüft werden, ob sich die Bildung von Eu^{3+} präferieren und somit ein rotemittierendes Material

generieren lässt. Bisher konnte durch die Umsetzung des elementaren Metalls Eu und dem Linker 1*H*-Imidazol lediglich die Oxidationsstufe II für Eu beobachtet werden.^[97] Das Vorliegen von Eu³⁺ kann unter anderem durch seine charakteristische Linienemission mittels Photolumineszenzspektroskopie identifiziert werden. Auch wenn das ${}^3\text{[Gd(Im)}_3\text{]} (7)$ intra-4*f*-4*f*-Übergänge aufweist, liegen diese energetisch so hoch ($> 31\,000\text{ cm}^{-1}$, $\lambda < 322\text{ nm}$),^[133] dass diese die sichtbaren Eu(III)-4*f*-4*f*-Übergänge nicht beeinflussen können. In Abbildung 3.3-42 sind die Anregungs- und Emissionsspektren der Bulkmaterialien ${}^3\text{[Gd(Im)}_3\text{]}:x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,05 - 0,5$ (**7e - i**)] dargestellt.

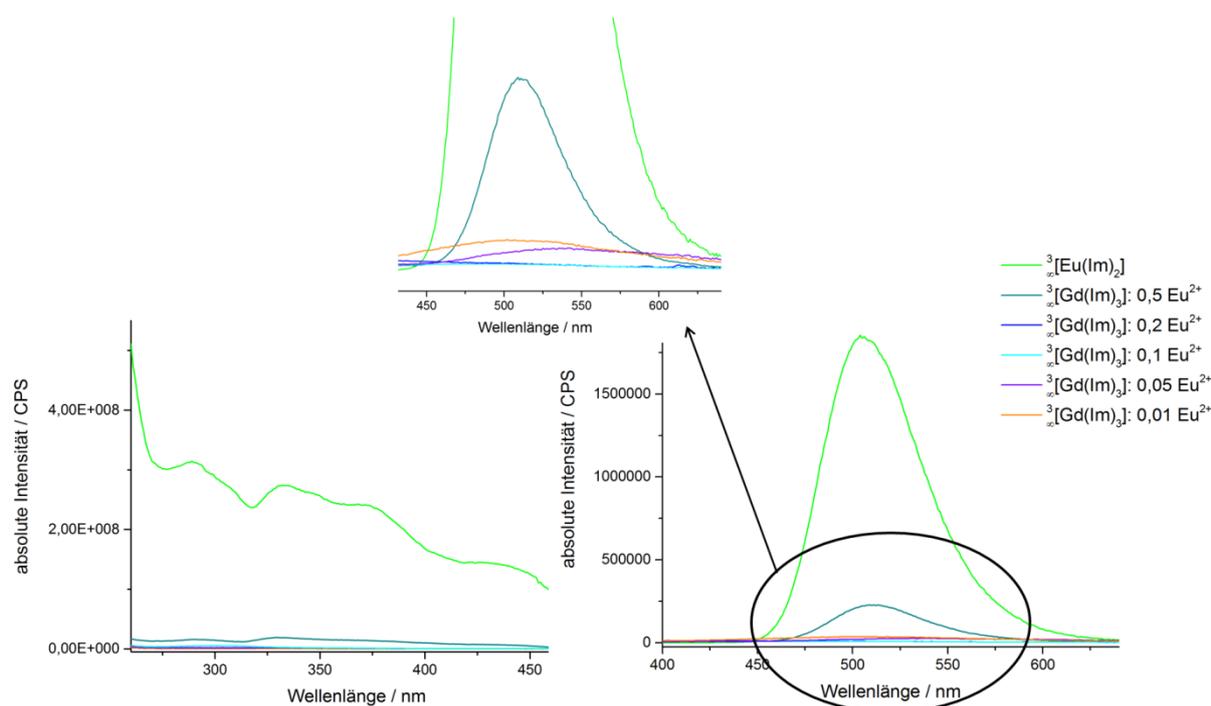


Abb. 3.3-42: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) der Mischungen von ${}^3\text{[Gd(Im)}_3\text{]}:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7e - i**)].

Sowohl in den Anregungs- als auch Emissionsspektren der Europium-haltigen Bulkmaterialien konnte kein Hinweis auf die Existenz von Eu³⁺ durch das Auftreten der für Eu³⁺-typischen Linienemission gefunden werden. In den zugehörigen Anregungs- und Emissionsspektren (vgl. Abb. 3.3-42) waren die typischen breitbandigen Spektren ($\lambda_{\text{Exc.,max.}} = 329\text{ nm}$ sowie $\lambda_{\text{Em.,max.}} = 508\text{ nm}$) zu detektieren. In den Anregungsspektren war zudem die für den anionischen Liganden Im⁻ breitbandige Anregung von ${}^n\text{S} \leftarrow {}^0\text{S}$ zu beobachten (vgl. Abb. 3.3-42, links), was das Vorliegen eines Antenneneffektes des Anions neben der direkten Anregung von Eu²⁺ bestätigt.^[97]

Die Ergebnisse der Photolumineszenzspektroskopie führen zum Schluss, dass in den Mischungen ${}^3\text{[Gd(Im)}_3\text{]}:x\text{Eu}^{2+}$ [$x = 0,05 - 0,2$ (**7e - h**)] und in dem Phasengemenge mit einem

Eu-Gehalt von 50% Europium in der zweiwertigen Oxidationsstufe vorliegt. Wie auch bereits bei den Mischungen ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH} : y\text{Eu}^{2+}$ [$x = 2-3$, $y = 0,05, 0,1$ (**6f, g**)] (vgl. Kapitel 3.3.4.1) konnten auch hier keine rot-emittierenden Materialien erhalten werden.

Die Bulkmaterialien aus den Umsetzungen von Gd, Ce und 1*H*-Imidazol wurden obgleich ihrer unterschiedlichen Strukturen (vgl. Abb. 3.3-39 und Tab. 3.3-14) ebenfalls auf ihre Lumineszenzeigenschaften bei Anregung mit UV-Licht untersucht. Das Lanthanidion Gd^{3+} weist ebenfalls intra-4*f*-4*f*-Übergänge auf ($> 31\,000\text{ cm}^{-1}$)^[133] und könnte möglicherweise mit den angeregten 5*d*-Zuständen des Ce^{3+} wechselwirken und Materialien mit interessanten Lumineszenzeigenschaften ermöglichen. Die Befunde der Photolumineszenzuntersuchungen sind in den Abbildungen 3.3-43 bis 3.3-45 dargestellt.

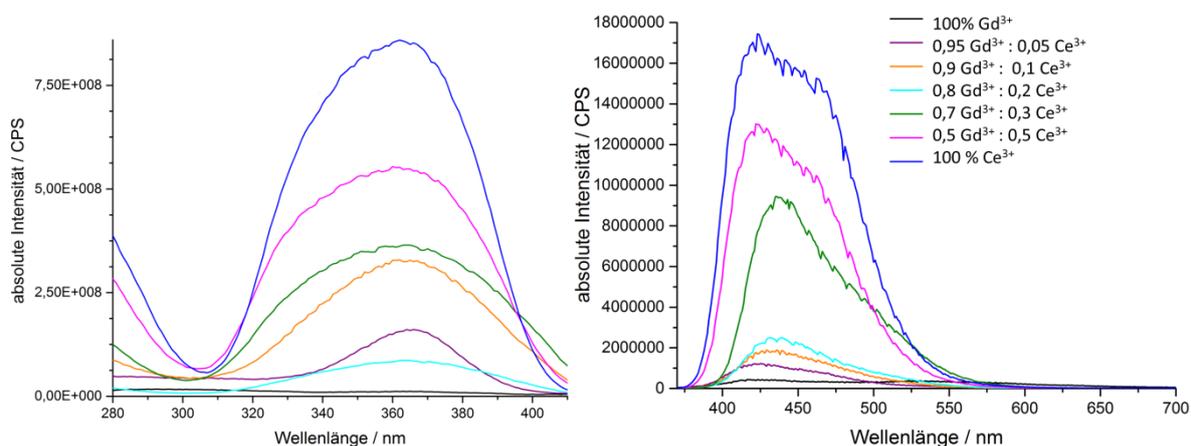


Abb. 3.3-43: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren der Umsetzungen von Gd, Ce und 1*H*-Imidazol. Die Stoffmengenverhältnisse der beiden Metalle sind jeweils angegeben. Als Vergleich sind ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (100% Gd) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (100% Ce) gezeigt. Die Spektren wurden jeweils für die maximale Anregungs- sowie Emissionswellenlänge aufgenommen.

In den Anregungsspektren ist das für Ce^{3+} typische Anregungsmaximum für ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) ($\lambda_{\text{max.}} = 363\text{ nm}$) zu finden, die absoluten Intensitäten steigen mit zunehmendem Ce^{3+} -Gehalt und erreichen für die Probe mit 100% Ce^{3+} -Leuchtzentren das Maximum. Interessant ist jedoch, dass die Probe mit 50% Ce^{3+} -Gehalt 65% der Anregungsintensität von **4** aufweist.

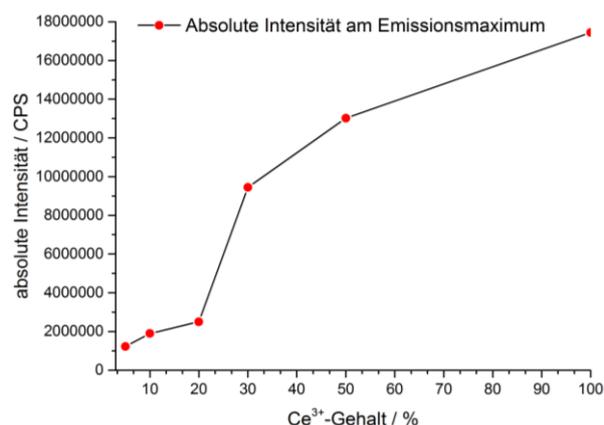


Abb. 3.3-44: Vergleich der absoluten Emissionsintensitäten der Ce³⁺-haltigen Gd-Imidazolate, es wurde jeweils die Intensität am Emissionsmaximum gewählt ($\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$)

Ähnliches findet sich in den absoluten Emissionsspektren: in allen Ce-haltigen Gd-Imidazolaten tritt die für ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) typische Ce³⁺-Emissionsbande mit einem Maximum im blauen Bereich auf. Auch hier nehmen die absoluten Intensitäten mit steigendem Ce³⁺-Gehalt zu und erreichen für 100% Leuchtzentren in ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) ihr Maximum.

Auch hier weist das Bulkprodukt mit 50% Ce³⁺ eine auffallend hohe Intensität auf

(75% im Vergleich zu der von **4**). Anhand von Abbildung 3.3-44 soll der Intensitätsanstieg mit steigendem Ce³⁺-Gehalt verdeutlicht werden.

Diese Befunde sprechen dafür, dass in ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) möglicherweise Konzentrationsquenching vorliegt und 50% Leuchtzentren ausreichen, um ein intensiv emittierendes Material zu ermöglichen. Die Zusammensetzungen, die die Struktur des neuen Imidazols ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) aufweisen (vgl. Abb. 3.3-39) reihen sich in ihren Intensitäten zwar in den linearen Trend ein, jedoch weisen diese Zusammensetzungen einen bathochromen *Shift* des Emissionsmaximums von 8 - 13 nm sowie außerdem eine Abnahme der Halbwertsbreite auf (vergleiche Tabelle 3.3-15 und Anhang 4, Abbildung A4-6).

Tab. 3.3-15: Ausgewählte spektroskopische Daten der Ce-haltigen Gd-Imidazolate sowie von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**).

Verbindung bzw. Stoffmengenverhältnis Gd ³⁺ : Ce ³⁺	Max. Emission / nm	FWHM / nm	CIE Koordinaten	
			x	y
${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (4)	423	90	0,146	0,086
0,95 Gd ³⁺ : 0,05 Ce ³⁺	425	73	0,163	0,093
0,9 Gd ³⁺ : 0,1 Ce ³⁺	436	73	0,151	0,093
0,8 Gd ³⁺ : 0,2 Ce ³⁺	431	66	0,151	0,101
0,7 Gd ³⁺ : 0,3 Ce ³⁺	435	74	0,151	0,120
0,5 Gd ³⁺ : 0,5 Ce ³⁺	422	84	0,147	0,077

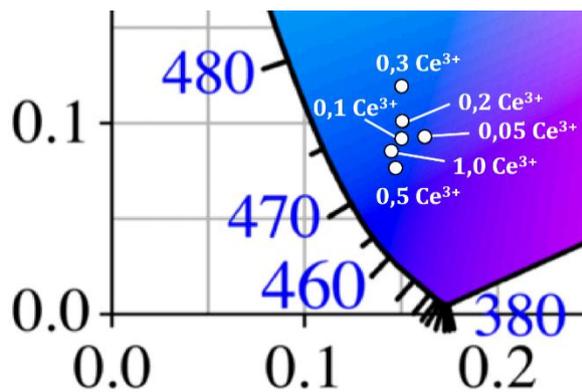


Abb. 3.3-45: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Ce-haltigen Gd-Imidazolate und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ (**4**), $\lambda_{\text{exc.}} = 363 \text{ nm}$.

In Abbildung 3.3-45 sind die nach CIE^[128] berechneten Farbpunkte der Ce-haltigen Gd-Imidazolate dargestellt. In Einklang mit den Emissionsspektren ist der bathochrome *Shift* der Farbpunkte mit einem Ce³⁺-Gehalt von 10 - 30% zu erkennen.

Im Vergleich zu den Mischungsexperimenten von ${}^2\text{[Ca(Im)}_2\text{(ImH)}_2]$ (**8**), ${}^3\text{[Sr(Im)}_2]$ (**1**) und ${}^3\text{[Ba(Im)}_2]$ (**5**) mit Ce³⁺ (Kapitel 3.3.2) fallen die *Shifts* der Farbpunkte der Gemenge aus

den Umsetzungen von Gd, Ce und 1*H*-Imidazol weniger stark aus. Die Diskrepanz zwischen Wertigkeit und Ionenradius ist ähnlich den Mischungen ${}^3\text{[La}_4\text{(Im)}_{12}\text{(ImH)}_5]\cdot x\text{ImH}\cdot y\text{Ce}^{3+}$ [$x = 2 - 3$, $y = 0,01 - 0,5$ (**6a - e**)] (Kapitel 3.3.3.1) zwischen den Gd-Imidazolaten und Ce³⁺ weniger ausgeprägt, folglich wird die chemische Umgebung des Ce³⁺ durch die Anwesenheit der Gd-Imidazolate weniger stark beeinflusst als in den Erdalkali-Wirtsgittern. Zusammenfassend lässt sich dennoch sagen, dass eine Mischbarkeit von Gd und Ce auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese durch die Umsetzung der elementaren Metalle und dem Linker 1*H*-Imidazol prinzipiell möglich ist.

3.3.5 Strukturelle Charakterisierung von und Photolumineszenzuntersuchungen an ${}^3\text{[Sm(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das zu den Netzwerken ${}^3\text{[Ln(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Pr (**11**), Nd (**12**)] isotype dreidimensionale Netzwerk ${}^3\text{[Sm(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ (**13**) hergestellt und charakterisiert werden.

Ausgehend vom Strukturmodell von ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ ^[102] (**4**) war eine Rietveld-Verfeinerung erfolgreich, es wurde das Programm TOPAS 4.2. Academics^[123] verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise der Rietveld-Methode ist in Kapitel 2.3.2 zu finden.

Die Reflexprofile wurden durch den Fundamentalparameteransatz beschrieben. Die bevorzugte Orientierung der Kristallite wurde mit einer Kugelflächenfunktion 8. Ordnung beschrieben. Die thermischen Auslenkungsparameter der Sm-Atome wurden nicht verfeinert.

Die Lageparameter der Sm-Atome konnten frei verfeinert werden. Die Abstände und Winkel innerhalb der Imidazolat-Anionen (Im^-) und Imidazol-Neutralliganden (ImH) wurden durch *rigid body constraints* (vgl. Kapitel 2.3.2) auf aus ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ bekannte Werte gesetzt und festgehalten; gerechtfertigt wird dieses Vorgehen durch die sp^2 -Hybridisierung der C- und N-Atome des aromatischen, planaren Heterozyklus und der dadurch resultierenden Winkel.

Zur Beschreibung der Struktur war es notwendig für die Sm-N-Abstände eine Einschränkung hinsichtlich des Mindestwertes zu definieren, um physikalisch nicht sinnvolle Werte auszuschließen. Die Lageparameter der Imidazolat-Anionen und Neutralliganden wurden über die Verfeinerung von Position und Orientierung der in *rigid body constraints* zusammengefassten Atomlagen verfeinert. In Abbildung 3.3-46 ist das gemessene Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm inklusive Differenzkurve gezeigt. Die Ergebnisse der Verfeinerung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.3-16 zusammengefasst.

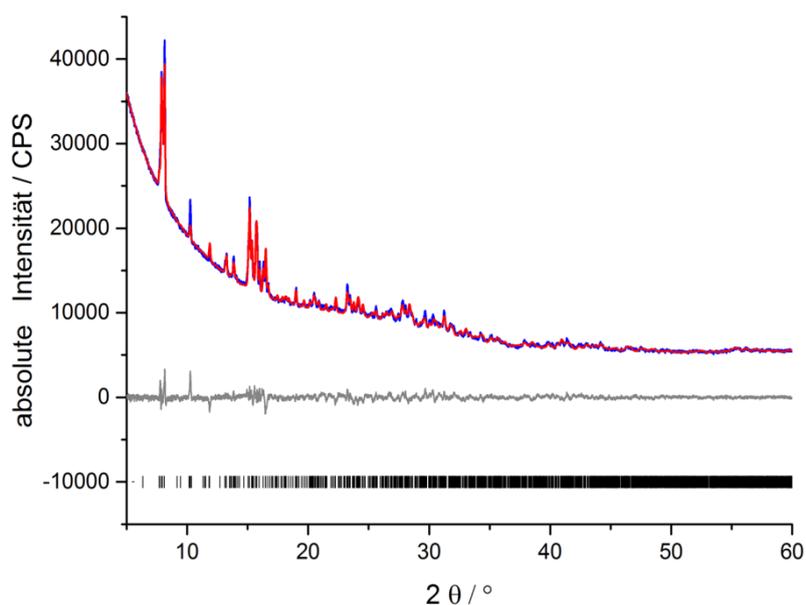


Abb. 3.3-46: Gemessenes (rot) sowie berechnetes Diffraktogramm (blau) von ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Der Differenzplot ist in grau, mögliche Reflexpositionen in schwarz dargestellt.

Das Netzwerk ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) kristallisiert wie ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Beide bilden dreidimensionale Gerüststrukturen aus, in denen die vier kristallographisch unabhängigen Schweratome von sieben N-Atomen umgeben sind. Die Koordinationssphäre von drei Schweratomen kann dabei als einfach überkapptes trigonales

Prisma beschrieben werden, das vierte Schweratom ist in Form einer pentagonalen Bipyramide von sieben N-Atomen umgeben.

Tab. 3.3-16: Ausgewählte kristallographische Daten von ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**).

Summenformel	$\text{SmC}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	487,7
Gitterparameter / pm	a = 2346,6(2) b = 1337,7(1) c = 2315,8(2)
Winkel / °	$\beta = 106,7(6)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	6965,6(8)
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,86(0)
μ / cm^{-1}	256,92(4)
Z	16
Verwendete Röntgenstrahlung	Cu- K_{α} ($\lambda = 154,060$)
Messgerät	Bruker D8 Discover
Geometrie	Transmission
Messbereich / °	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Kristallsystem	monoklin, $P2_1/n$
Gemessene Reflexe	2039
Gemessene Datenpunkte	5436
Strukturlösung	Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}^{[102]}$ verwendet
Verfeinerung	TOPAS Academic 4.2 ^[123]
Zahl verfeinerter Parameter	56 (12 für Untergrund)
Gütefaktoren	$R_p = 0,098$, $wR_p = 0,025$ $R_{\text{Bragg}} = 1,6312$ $\chi^2 = 2,524$ <i>weighted Durbin Watson</i> = 0,353

In allen Koordinationspolyedern sind sechs Ecken von Imidazolat-Anionen (Im^-) besetzt, die in einem $\mu\text{-}1\text{kN}^1\text{:}2\text{kN}^3$ -Modus zu einem weiteren Schweratom verbrücken, die verbleibende Ecke ist von einem neutralen Imidazol-Molekül besetzt (ImH) (*end-on*). Insgesamt ergibt sich somit für alle vier Schweratome eine dreiwertige Valenz. Sechs Imidazolat-Anionen verbrücken vier Ln^{3+} -Kationen, was zu P_4O_6 -analogen Baueinheiten führt. Werden diese Baueinheiten über alle Seiten und Ecken weiterverknüpft, entsteht eine dreidimensionale Netzwerkstruktur. Eine Darstellung der Struktur ist in Referenz [102, 139] zu finden.

Die für Sm^{3+} charakteristische Linienemission konnte mittels photolumineszenzspektroskopischer Untersuchungen für ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) erstmals im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden. In Abbildung 3.3-47 sind das jeweils auf das Maximum normierte Anregungs- und Emissionsspektrum von **13** gezeigt. Das Anregungsspektrum von **13** zeigt neben einer breitbandigen Anregungsbande ${}^n\text{S} \leftarrow {}^0\text{S}$ schwache direkte intra- $4f\text{-}4f$ -Anregungen (vgl. Tabelle 3.3-17), somit liegt in ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) neben der Beeinflussung der angeregten Sm^{3+} -Niveaus durch den Liganden auch eine schwache direkte $4f\text{-}4f$ -Anregung vor. Das Emis-

sionsspektrum zeigt neben den für Sm^{3+} charakteristischen Linienemissionen auch eine breitbandige Emission, die vermutlich der Fluoreszenz des anionischen Liganden Im^- zugeordnet werden kann. Diese Emissionsbande wurde im Rahmen dieser Arbeit für nahezu alle untersuchten Imidazolate in unterschiedlicher Intensität beobachtet und konnte durch die spektroskopische Untersuchung von Na^+Im^- dem anionischen Liganden Im^- zugeordnet werden; näheres findet sich dazu in Kapitel 3.3.2 sowie in Referenz [102].

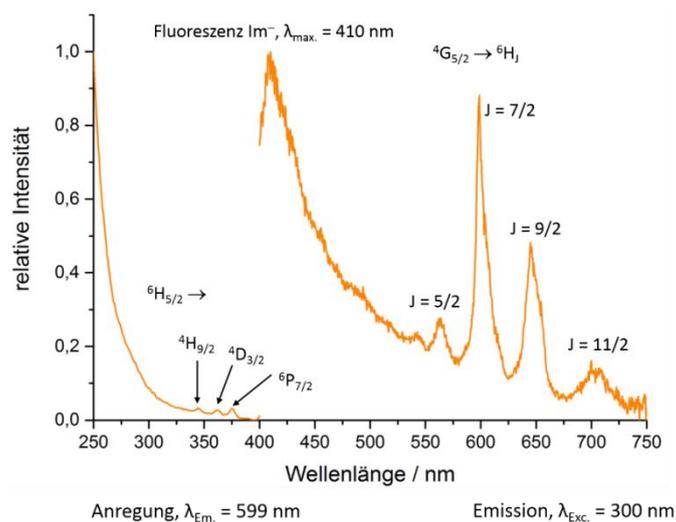


Abb. 3.3-47: Jeweils auf das Maximum normiertes Anregungs- und Emissionsspektrum von ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**).

Tab. 3.3-17: Übergänge sowie Anregungs- und Emissionswellenlängen in ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ (**13**).

Intra-4f-Anregungsübergänge	Elektronische Niveaus	Wellenlänge / nm
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	${}^4\text{H}_{9/2}, {}^4\text{D}_{3/2}, {}^6\text{P}_{7/2}$	344, 362, 375
Intra-4f-Emissionsübergänge		Wellenlänge / nm
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{H}_{11/2}$	564, 599, 645, 706
Fluoreszenz des Anions Im^-		Wellenlänge / nm
${}^n\text{S} \rightarrow$	${}^0\text{S}$	410

3.3.5.1 Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ mit Sm^{3+} , Tb^{3+} oder Dy^{3+}

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob das selbst nicht-lumineszierende Koordinationspolymer ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**)^[139] als Wirtsgitter für die intrinsisch lumineszierenden Ionen Sm^{3+} , Tb^{3+} oder Dy^{3+} geeignet ist. Die Möglichkeit einer erfolgreichen Mischbarkeit wurde durch annähernd gleiche Ionenradien, gleiche Wertigkeit sowie durch die Tatsache, dass mit den Liganden 1H-Imidazol ebenso die Netzwerke ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**),^[101] ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) und ${}^3[\text{Dy}(\text{Im})_3]$ (**16**)^[107] bekannt sind, gesehen. Ferner war anzunehmen, dass die isomorphen Verbindungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**) und ${}^3[\text{Dy}(\text{Im})_3]$ (**16**) eine Mischkristallreihe in Analogie zu ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Im})_3]$

$x\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$)^[97] ausbilden können. Für die isostrukturellen Verbindungen $\text{}^3_\infty[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**) und $\text{}^3_\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) waren aufgrund ihrer Ähnlichkeit ebenfalls Bereiche großer Mischbarkeit anzunehmen. Auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese wurden die Mischungsexperimente durchgeführt, näheres zur Synthese findet sich in Anhang 1. In Tabelle 3.3-18 sind die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse sowie die Bezeichnungen der erhaltenen Bulkmaterialien aufgelistet.

Tab. 3.3-18: Stoffmengenverhältnisse und Bezeichnungen der Mischungsexperimente von $\text{}^3_\infty[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**) mit den Ionen Sm^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} .

Stoffmengenverhältnis $\text{Y}^{3+} : \text{Sm}^{3+}$	0,99:0,01	0,95:0,05	0,9:0,1	0,8:0,2
Bezeichnung	9a	9b	9c	9d
Stoffmengenverhältnis $\text{Y}^{3+} : \text{Tb}^{3+}$	0,99:0,01	0,95:0,05	0,9:0,1	0,8:0,2
Bezeichnung	9e	9f	9g	9h
Stoffmengenverhältnis $\text{Y}^{3+} : \text{Dy}^{3+}$	0,99:0,01	0,95:0,05	0,9:0,1	0,8:0,2
Bezeichnung	9i	9j	9k	9l

Die jeweiligen Bulkmaterialien wurden mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in den Abbildungen 3.3-48 und 3.3-49 dargestellt.

Im Fall der Mischungen von $\text{}^3_\infty[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,2$ (**9b - d**)] konnte mittels pulverdiffraktometrischer Methoden (vgl. Abb. 3.3-48, links) keine Phasenseparation oder strukturelle Änderung im Vergleich zum Wirtsgitter $\text{}^3_\infty[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**) beobachtet werden, was die Annahme einer erfolgreichen Mischung von **9** mit Sm^{3+} zulässt. Für die Mischungen von **9** mit Tb^{3+} konnten ebenfalls keine Phasenseparation oder strukturellen Änderungen beobachtet werden, die Mischbarkeit konnte für $\text{}^3_\infty[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,2$ (**9f - h**)] mittels pulverdiffraktometrischer Methoden bestätigt werden (vgl. Abb. 3.3-48, rechts).

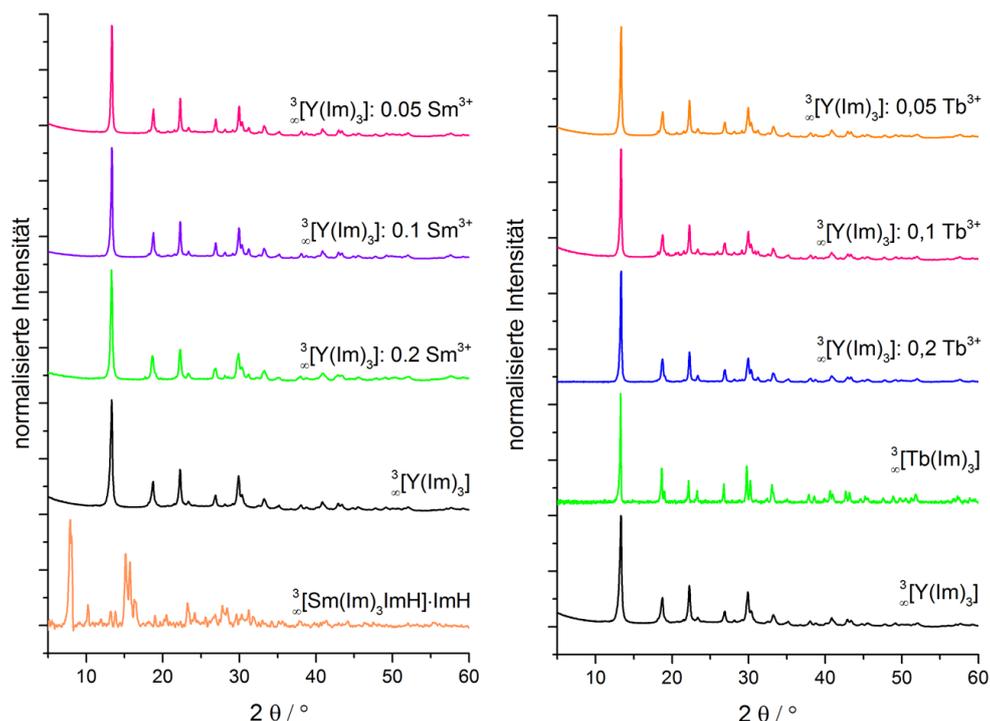


Abb. 3.3-48: Pulverdiffraktogramme der Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,2$ (**9b - d**)] (links) sowie der Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,2$ (**9f - h**)] (rechts). Die Diffraktogramme der Verbindungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**), ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3]\text{ImH} \cdot \text{ImH}$ (**13**) und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) dienen als Vergleich ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

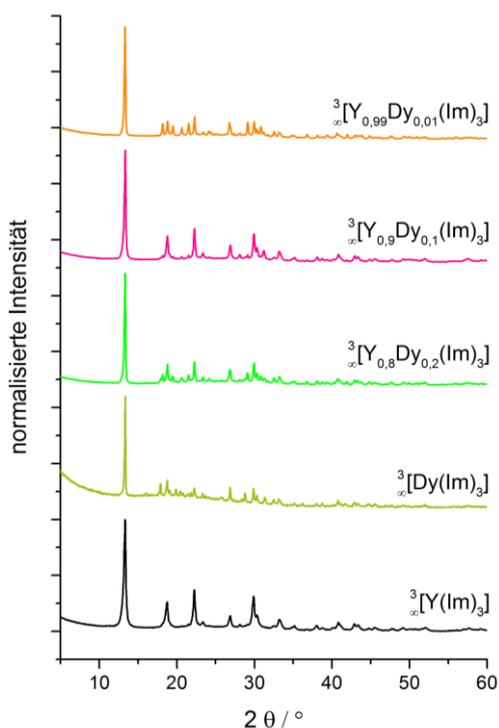


Abb. 3.3-49: Pulverdiffraktogramme der Mischkristalle ${}^3[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Im})_3]$ ($x = 0,1 - 0,2$) (**9k, l**). Die Diffraktogramme von ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**) und ${}^3[\text{Dy}(\text{Im})_3]$ (**16**) dienen als Vergleich ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

Aufgrund des Isomorphismus von ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**) und ${}^3[\text{Dy}(\text{Im})_3]$ (**16**) konnte mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen die Bildung der Mischkristalle ${}^3[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Im})_3]$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9i - l**)] bestätigt werden, die zugehörigen Diffraktogramme befinden sich in Abbildung 3.3-49.

Ergänzend zur Pulverdiffraktometrie wurden die erhaltenen Mischungen und Mischkristalle auf ihre spektroskopischen Eigenschaften bei Anregung mit UV-Licht untersucht.

Die Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9a-d**)] zeigen keine herausragenden spektroskopischen Eigenschaften, die zugehörigen Spektren finden sich in Abbildung 3.3-50. Die gemessenen Anregungsspektren zeigen einen wenig effizienten Antenneneffekt des anionischen Liganden Im^- , da die direkten

4f-4f-Anregungen aus dem ${}^6\text{H}_{5/2}$ Grundzustand in die ${}^4\text{H}_{9/2}$ (345 nm), ${}^4\text{D}_{3/2}$ (362 nm) und ${}^6\text{P}_{7/2}$ -Niveaus (375 nm) ebenfalls zu detektieren waren. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen aus dem vorangegangenen Kapitel 3.3.5, auch hier konnte gezeigt werden, dass ein wenig effizienter Antenneneffekt in ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) vorliegt. Im Falle der Emissionsspektren der Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9a-d**)] kann jeweils das für Sm^{3+} charakteristische Emissionslinienspektrum mit den Übergängen ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$ mit $\lambda = 567, 599, 650$ nm gefunden werden.

Ferner kann die blaue Fluoreszenz des anionischen Liganden Im^- , mit einem Emissionsmaximum von $\lambda = 417$ nm (vergleiche dazu auch Kapitel 3.3.2), beobachtet werden. Eine Verstärkung der Intensitäten der Sm^{3+} -Übergänge kann in den Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9a - d**)] nicht gefunden werden. Somit bilden die Mischungen **9a - d** ein Beispiel dafür, dass eine Übereinstimmung von Wertigkeit und Ionenradius kein Garant für Dotierungen bzw. Mischungen ist, die einen positiven Effekt auf die Lumineszenzeigenschaften von Materialien haben müssen.

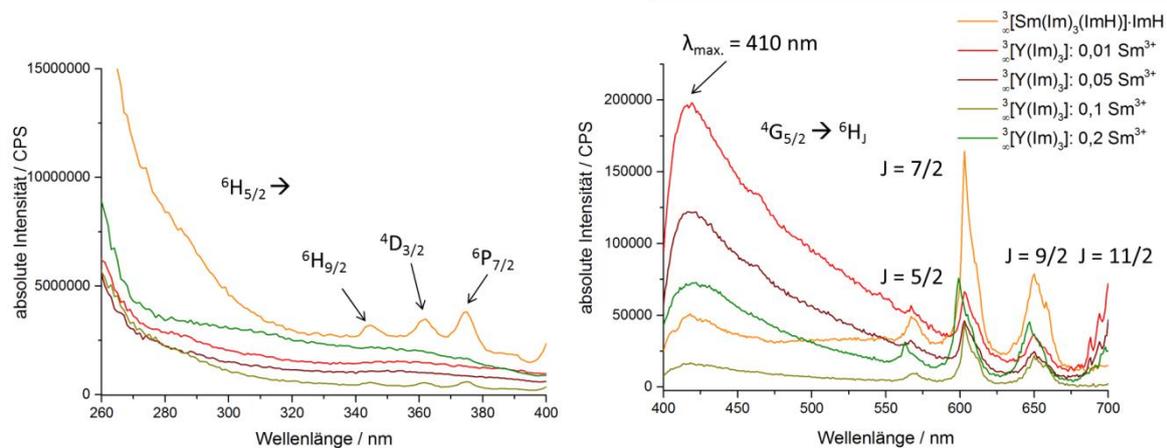


Abb. 3.3-50: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) der Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9a-d**)] und ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**).

Im Gegensatz dazu zeigen die Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9e - h**)] interessante spektroskopische Eigenschaften. Die absoluten Anregungs- sowie Emissionsspektren sind in Abbildung 3.3-51 gezeigt.

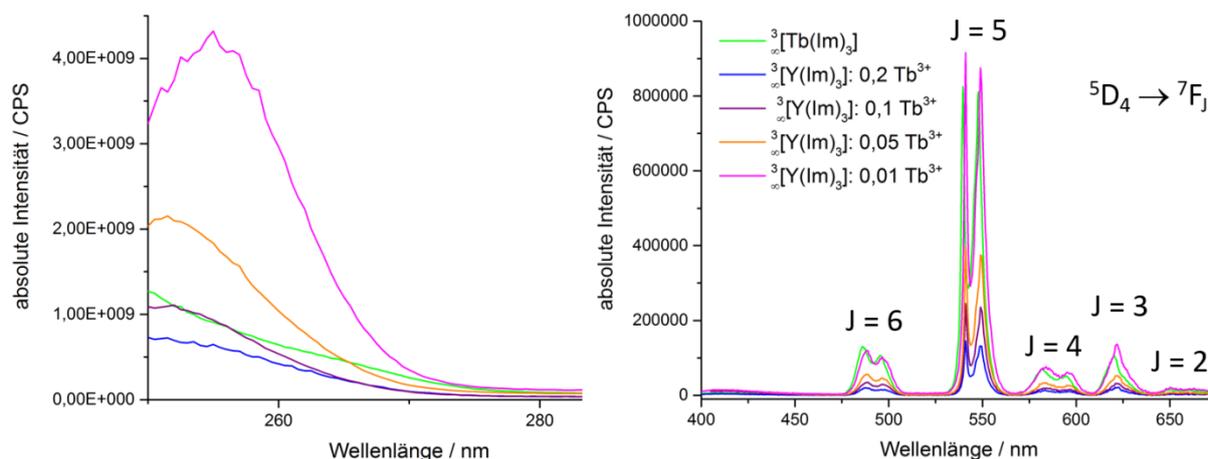


Abb. 3.3-51: Absolute Anregungs- (links, $\lambda_{\text{Em.}} = 540 \text{ nm}$) und Emissionsspektren (rechts, $\lambda_{\text{Exc.}} = 252 \text{ nm}$) der Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$, (**9e - h**)].

Alle Anregungsspektren der Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9e - h**)] weisen einen Antenneneffekt des anionischen Liganden Im^- mit einem Anregungsmaximum von $\lambda_{\text{max.}} = 252 \text{ nm}$ auf, da keine direkten $4f-4f$ -Anregungen beobachtet werden konnten. Somit eignet sich das Anion Im^- wie bereits in der Verbindung ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) als effiziente Antenne für die Tb^{3+} -Lumineszenz. Die größte Anregungsintensität weist die Mischung mit einer Einwaage von einem Prozent Tb^{3+} , ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:0,01 \text{ Tb}^{3+}$ (**9e**), auf. Hier steigert sich die Anregungsintensität um das 4fache, bei fünf Prozent Tb^{3+} in ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:0,05 \text{ Tb}^{3+}$ (**9f**) ist die Intensität der Anregung doppelt so stark wie des ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) mit 100% Leuchtzentren. Die übrigen Mischungen mit einem Tb^{3+} -Gehalt von $\geq 10\%$ (**9g, 9h**) weisen im messbaren Bereich eine nahezu vergleichbare Anregungsintensität zu ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) auf.

Dass der anionische Ligand Im^- eine effiziente Antenne für die Lumineszenz der Tb^{3+} -Ionen sein kann, zeigt sich bei Betrachtung der Emissionsspektren in Abbildung 3.3-50. Im Gegensatz zu den Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9a - d**)] kann in den Mischungen ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9e - h**)] die Fluoreszenz des Anions nur schwach beobachtet werden. Die für Tb^{3+} charakteristische Linienemission aus dem angeregten ${}^5\text{D}_4$ -Zustand in die ${}^7\text{F}_6 - {}^7\text{F}_2$ - Niveaus mit $\lambda = 487, 541, 583, 622$ und 651 nm dominiert die Emissionsspektren. Anders als in den Mischungen ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$] (Kapitel 3.3.4.1) konnte für die Y-haltige Verbindung ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**) keine Phosphoreszenz des anionischen Liganden Im^- beobachtet werden.

Interessanterweise weist die Mischung mit Tb^{3+} -Gehalt von einem Prozent ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]:0,01 \text{ Tb}^{3+}$ (**9e**) eine nahezu identische Emissionsintensität wie ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) auf

(vgl. Abbildung 3.3-51, rechts). Bei Betrachtung des intensivsten Übergangs $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ist klar erkennbar, dass ein steigender Tb^{3+} -Gehalt zu einer Abnahme der Emissionsintensität führt und die Mischung mit einem Tb^{3+} -Gehalt von 20% das Minimum der Emissionsintensität aufweist.

Die hohe Emissionsintensität von $^3[Y(Im)_3]:0,01 Tb^{3+}$ (**9e**) spricht dafür, dass in $^3[Tb(Im)_3]$ (**3**) Konzentrationsquenching durch nicht-radiative Prozesse die absoluten Intensitäten abschwächt. In Einklang mit den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie konnte die erfolgreiche Herstellung der Mischungen $^3[Y(Im)_3]:xTb^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9e - h**)] bestätigt und ebenso gezeigt werden, dass bereits durch geringe Prozente eines intrinsisch lumineszierenden Ions hohe Intensitäten erzielt werden können.

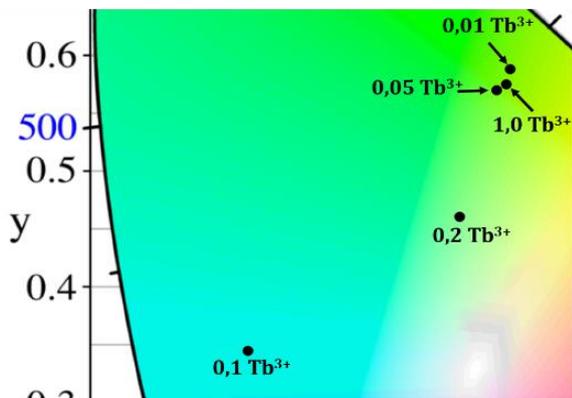


Abb. 3.3-52: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Mischungen $^3[Y(Im)_3]:xTb^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$, (**9e - h**)] und $^3[Tb(Im)_3]$ (**3**), $\lambda_{Exc.} = 252$ nm.

Abschließend wurden nach der CIE-Norm^[128] die Farbpunkte der Mischungen $^3[Y(Im)_3]:xTb^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9e - h**)] berechnet und sind in Abbildung 3.3.52 dargestellt. Auffällig ist, dass die für Tb^{3+} typische grüne Emissionsfarbe aufgrund der geringen Intensität der Tb^{3+} -Linienemissionen im Vergleich zu den weitaus intensiver emittierenden Mischungen mit einem Tb^{3+} -Gehalt von $< 10\%$ hypsochrom im Vergleich zu $^3[Tb(Im)_3]$ (**3**) verschoben sind.

Im Zuge der Herstellung der Mischkristallreihe $^3[Y_{1-x}Dy_x(Im)_3]$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9i - l**)] konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals die für Dy^{3+} typische Lumineszenz in der Koordinationsverbindung $^3[Dy(Im)_3]$ (**16**) gezeigt werden. In Abbildung 3.3-53 sind sowohl die Anregungs- und Emissionsspektren von $^3[Dy(Im)_3]$ (**16**) als auch die Spektren der Mischkristalle $^3[Y_{1-x}Dy_x(Im)_3]$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9i - l**)] dargestellt. Da alle Anregungsspektren keine direkten $4f-4f$ -Anregungen zeigen, kann auch hier von einem Antenneneffekt des anionischen Liganden Im^- ausgegangen werden. Die Emissionsspektren von $^3[Dy(Im)_3]$ (**16**) und $^3[Y_{1-x}Dy_x(Im)_3]$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9i - l**)] zeigen die charakteristischen Linienemissionen sowie die blaue Fluoreszenz des anionischen Liganden Im^- mit $\lambda_{max.} = 407$ nm. In Tabelle 3.3-19 ist eine entsprechende Auflistung dieser Übergänge gegeben.

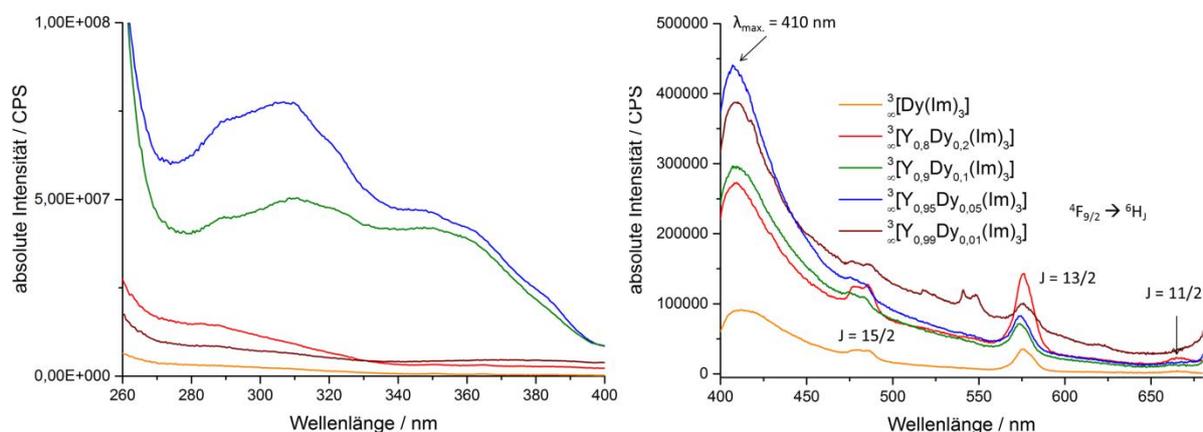


Abb. 3.3-53: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) von ${}^3[\text{Dy}(\text{Im})_3]$ (**16**) und der Mischkristallreihe ${}^3[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Im})_3]$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9i - I**)].

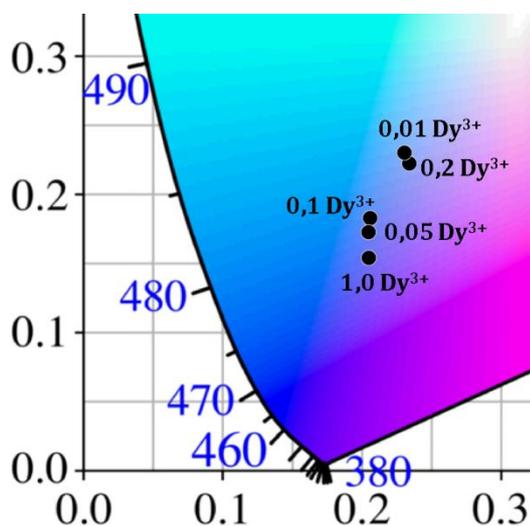


Abb. 3.3-54: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Mischkristallreihe ${}^3[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Im})_3]$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**9i - I**)] und von ${}^3[\text{Dy}(\text{Im})_3]$ (**16**), $\lambda_{\text{exc.}} = 310 \text{ nm}$.

Durch die Bildung der Mischkristalle **9i - I** konnten jedoch keine verstärkenden Effekte auf die Dy^{3+} -Lumineszenz beobachtet werden. Die Intensität der blauen Fluoreszenz des Anions nimmt mit abnehmendem Dy^{3+} -Gehalt zu und übersteigt die Intensität der Dy^{3+} -Emission stark (vgl. Abbildung 3.3-53), was nicht für eine hohe Effizienz des vorliegenden Antenneneffektes spricht. In Einklang dazu liegen die nach CIE^[128] berechneten Farbpunkte (vgl. Abbildung 3.3-54) im blauen Bereich und spiegeln nicht die charakteristische gelbe Emission des Dy^{3+} wieder.

Tab. 3.3-18: Übergänge sowie Anregungs- und Emissionswellenlängen in ${}^3[\text{Dy}(\text{Im})_3]$ (**16**).

Intra-4f-Emissionsübergänge		Wellenlänge / nm
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{15/2}, {}^6\text{H}_{13/2}, {}^6\text{H}_{11/2}$	487, 576, 665
Fluoreszenz des Anions Im^-		Wellenlänge / nm
${}^1\text{S} \rightarrow$	${}^0\text{S}$	407

3.3.6 Untersuchungen zur Mischbarkeit von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ mit Ce^{3+} oder/und mit Sm^{3+}

Eine Kombination von Ce^{3+} , Sm^{3+} und Tb^{3+} der selbst lumineszierenden MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ ^[101] (**3**) (grün) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ ^[102] (**4**) (blau) sowie ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) (lachsfarben) ist Bestandteil dieses Kapitels. Die lachsfarbene Lumineszenz des Sm-haltigen Netzwerks ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig für diese Verbindung festgestellt werden (vgl. dazu Kapitel 3.3.5). Aufgrund der jeweiligen intrinsischen Emissionsfarben der drei genannten Ln^{3+} -Ionen in den zugrundeliegenden Imidazolat-Netzwerken **3**, **4** und **13** sind additive Farbmischungen zwischen Grün und Blau ($\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$) sowie Grün und Rot ($\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$) denkbar. Ferner ist es denkbar, ein weiß-emittierendes Material durch die Kombination von Grün/Blau/Rot ($\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$) zu erhalten.

Auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese wurden Mischungen von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**3a - e**)] und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**3f - j**)] sowie ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}:y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02 - 0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)] erhalten; näheres zur Synthese findet sich in Anhang 1. Eine Übersicht über die Stoffmengenverhältnisse und die Bezeichnungen der jeweiligen Zusammensetzungen ist in Tabelle 3.3-19 gegeben.

Tab. 3.3-19: Stoffmengenverhältnisse und Bezeichnungen der Mischungsexperimente von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) mit den Ionen Ce^{3+} , Sm^{3+} und eine Kombination aus beiden.

Stoffmengenverhältnis $\text{Tb}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$	0,95:0,05	0,9:0,1	0,8:0,2	0,7:0,3	0,5 : 0,5
Bezeichnung	3a	3b	3c	3d	3e
Stoffmengenverhältnis $\text{Tb}^{3+} : \text{Sm}^{3+}$	0,99:0,01	0,95:0,05	0,9:0,1	0,8:0,2	0,5 : 0,5
Bezeichnung	3f	3g	3h	3i	3j
Stoffmengenverhältnis $\text{Tb}^{3+} : \text{Ce}^{3+} : \text{Sm}^{3+}$	0,95:0,04:0,01	0,95:0,03:0,02	0,95:0,02:0,03	0,9:0,05:0,05	
Bezeichnung	3k	3l	3m	3n	

Die erhaltenen Bulkmaterialien wurden auf ihre strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften hin untersucht.

Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie finden sich in den Abbildungen 3.3-55 und Abbildung 3.3-56.

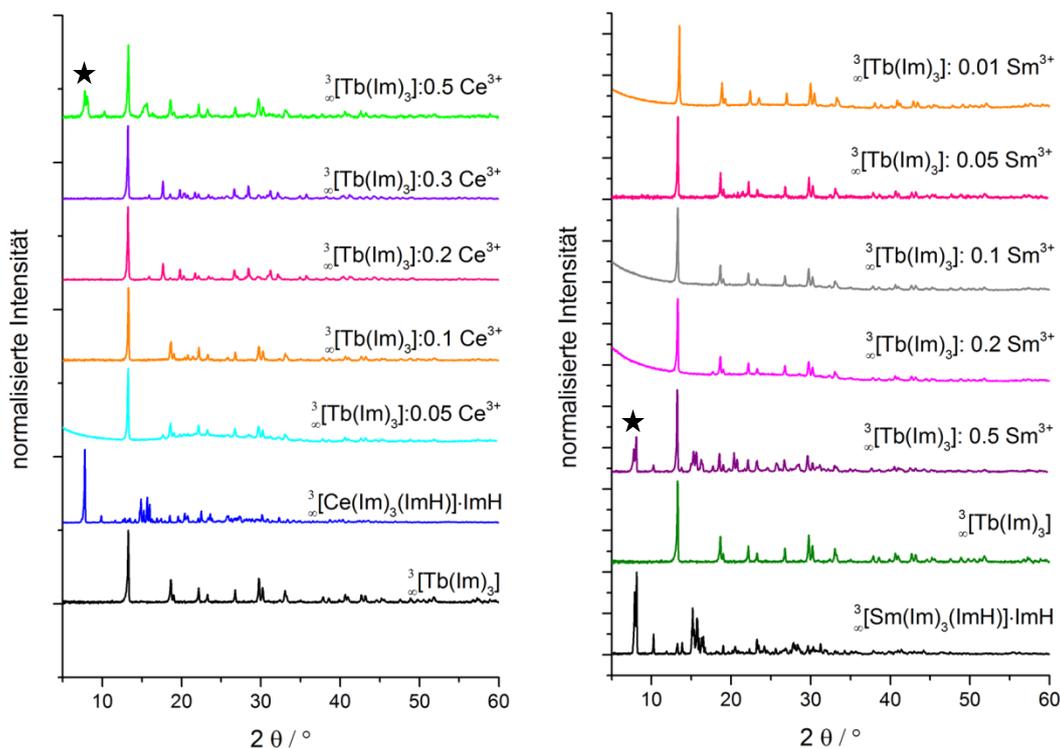


Abb. 3.3-55: Pulverdiffraktogramme von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3] \cdot x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,5$ (**3b - e**)] sowie ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3] \cdot x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**3f - j**)]. Die Verbindungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**), ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) und ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) dienen als Vergleich ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Der schwarze Stern kennzeichnet den Hauptreflex von **4** bzw. **13**.

Anhand von Abbildung 3.3-55, links, ist ersichtlich, dass Phasenseparation in die beiden Grundstrukturen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) bei einem Ce^{3+} -Anteil von 50% mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen festgestellt werden kann. Für die übrigen Bulkmaterialien mit einem Ce^{3+} -Anteil von < 50%, ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3] \cdot x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,3$ (**3a - d**)], konnte das Reflexprofil von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) beobachtet werden. Für die Mischungsexperimente von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) konnte ebenfalls ab einem Sm^{3+} -Gehalt von 50% Phasenseparation in die beiden Grundstrukturen beobachtet werden (vgl. Abb. 3.3-55, rechts).

Ergänzend zu den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie bestätigen die Ergebnisse der Elementaranalyse die Phasenseparation. Da durch die Bildung von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) bzw. ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) als Nebenphase das gesamte Gemenge von **3f** ($\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$, 50:50) bzw. **3j** ($\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, 50:50) Liganden-reicher wird, sind die gefundenen CHN-Werte überbestimmt, vgl. dazu Anhang 1.

Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme der Mischungen $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}:y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02-0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)] in Abbildung 3.3-56 zeigen, dass das Reflexprofil für $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) für alle Mischungen gefunden werden kann. Phasenseparation oder strukturelle Änderungen konnten im Rahmen der untersuchten Konzentrationen nicht gefunden werden.

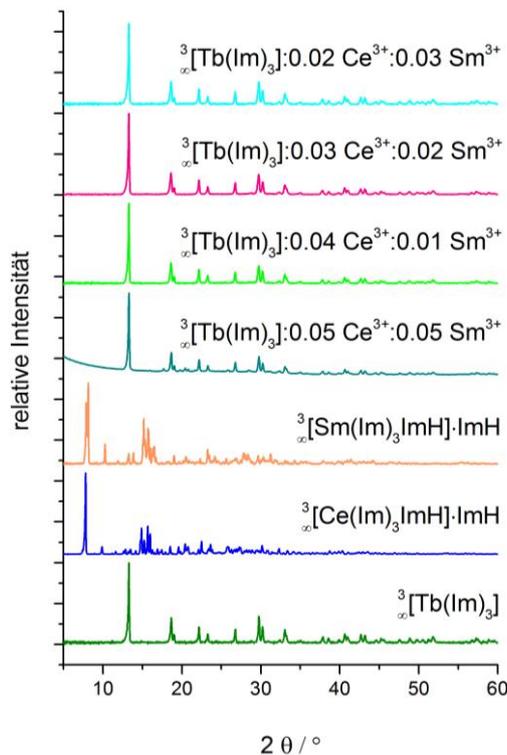


Abb. 3.3-56: Pulverdiffraktogramme der Mischungen $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}:y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02-0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)] sowie von $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**), $\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) und $\infty[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06$ pm).

In Abbildung 3.3-57 sind die absoluten Anregungsspektren der Mischungen $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a - d**)] sowie der Verbindungen $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und $\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) dargestellt. Die Anregungsspektren wurden für unterschiedliche Emissionswellenlängen aufgenommen, hierzu wurde zum einen das Emissionsmaximum der Ce^{3+} -Emission mit $\lambda_{\text{Em.}} = 433$ nm oder das Emissionsmaximum der Tb^{3+} -Emission $\lambda_{\text{Em.}} = 541$ nm gewählt. Anhand Abbildung 3.3-57 ist erkennbar, dass alle Mischungen $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a - d**)] breitbandige Anregungsspektren ($\lambda_{\text{max.}} = 363$ nm) für die beiden unterschiedlichen Emissionswellenlängen aufweisen. Dieses Anregungsmaximum ist charakteristisch^[102] für Verbindung $\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) und lässt den Schluss zu, dass die Tb^{3+} -Emission über die Ce^{3+} -Anregung erfolgt und eine Energieübertragung von den angeregten $5d$ -Zuständen des Ce^{3+} auf angeregte Tb^{3+} -Zustände in Form eines MMET (Metall-Metall-Energie-Transfer) stattfindet.

det. Das Anregungsspektrum der Mischung ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}\cdot 0,2\text{Ce}^{3+}$ (**3c**) weist für die Tb^{3+} -Emission ($\lambda_{\text{Em.}} = 541 \text{ nm}$) die größte Anregungsintensität ($\lambda = 363 \text{ nm}$) auf.

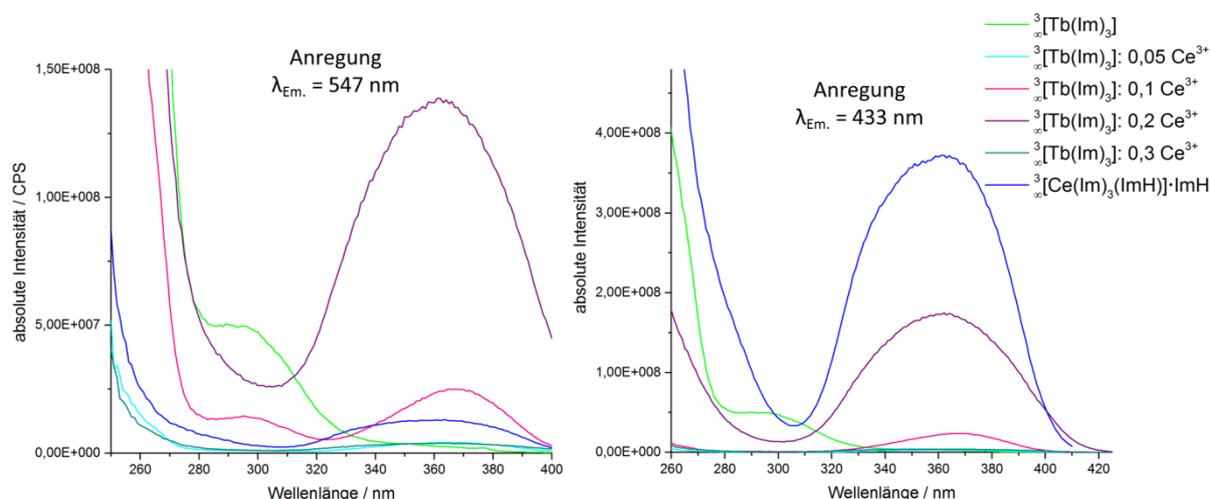


Abb. 3.3-57: Absolute Anregungsspektren der Mischungen ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}\cdot x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a-d**)] sowie der Verbindungen ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{(ImH)]}\cdot \text{ImH}$ (**4**) für unterschiedliche Emissionswellenlängen.

Anhand von Abbildung 3.3-57 wird der Antenneneffekt des anionischen Linkers Im^- ($\lambda_{\text{max.}} = 300 \text{ nm}$) in Verbindung ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) erneut bestätigt, da keine direkten $4f\text{-}4f$ -Anregungen des Tb^{3+} -Ions zu erkennen sind.

Die Mischung mit einem Ce^{3+} -Anteil von zehn Prozent zeigt neben dem Antenneneffekt des anionischen Linkers Im^- auch das Anregungsmaximum der Ce^{3+} -Anregung bei $\lambda = 363 \text{ nm}$. In dieser Mischung ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}\cdot 0,1\text{Ce}^{3+}$ (**3b**) liegen somit beide Möglichkeiten für die Anregung des Tb^{3+} vor.

Die absoluten Emissionsspektren der Mischungen ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}\cdot x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a - d**)] sowie der Verbindungen ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{(ImH)]}\cdot \text{ImH}$ (**4**) sind in Abbildung 3.3-58 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass die breitbandige Emission für alle Mischungen bathochrom im Vergleich zum Emissionsmaximum von ${}^3\text{[Ce(Im)}_3\text{(ImH)]}\cdot \text{ImH}$ (**4**) verschoben ist, die Tb^{3+} -Übergänge keine Änderung erfahren (vgl. dazu auch Anhang 4, Abb. A4-7). Dieser *Shift* in der Ce^{3+} -Emission spricht für eine Änderung der chemischen Umgebung des Ions und somit für eine erfolgreiche Mischung. Die zugrundeliegenden $4f\text{-}5d$ -Übergänge der Lumineszenz des Ce^{3+} -Ions werden ausführlich in Kapitel 2.4. behandelt.

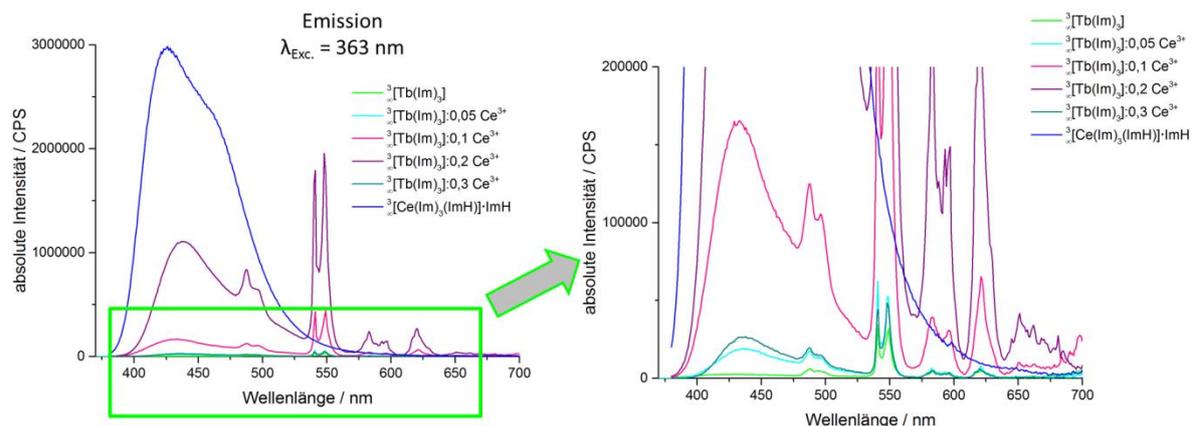


Abb. 3.3-58: Absolute Emissionsspektren der Mischungen ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3 : x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a - d**)] sowie der Verbindungen ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (**3**) und ${}^3\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH}) \cdot \text{ImH}$ (**4**).

Eine Übersicht über wichtige spektroskopische Daten aus den Emissionsspektren aus Abbildung 3.3-58 ist in Tabelle 3.3-20 gegeben. Der bathochrome *Shift* des Maximums der Ce^{3+} -Emission im Vergleich zu ${}^3\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH}) \cdot \text{ImH}$ (**4**) spiegelt sich ebenso in den berechneten CIE-Farbpunkten^[128] wieder (Abbildung 3.3-59).

Ferner ist ersichtlich, dass durch die Dominanz der Ce^{3+} -Emission in den zugehörigen Spektren (vgl. Abb. 3.3-58) die Farbpunkte der Mischungen für einen Ce^{3+} -Anteil von $\geq 10\%$ im blauen Bereich des CIE-Diagramms liegen. Dagegen bewirkt ein Ce^{3+} -Gehalt von fünf Prozent durch die Kombination aus beiden Emissionsfarben eine großen *Shift* im Vergleich zum Farbpunkt von ${}^3\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH}) \cdot \text{ImH}$ (**4**) in Richtung Gelb-Grün.

Tab. 3.3-20: Ausgewählte spektroskopische Daten der Mischungen ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3 : x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a - d**)] sowie der Verbindungen ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (**3**) und ${}^3\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH}) \cdot \text{ImH}$ (**4**).

Verhältnis $\text{Tb}^{3+}:\text{Ce}^{3+}$	Ce^{3+} -Emission / nm	Ce^{3+} -Emission FWHM / nm	Intensivste Tb^{3+} -Emission / nm, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$
1 : 0	—	—	541
0,95 : 0,05	437	—	541
0,9 : 0,1	433	—	541
0,8 : 0,2	438	—	547
0,7 : 0,3	437	—	541
0 : 1	425	80	—

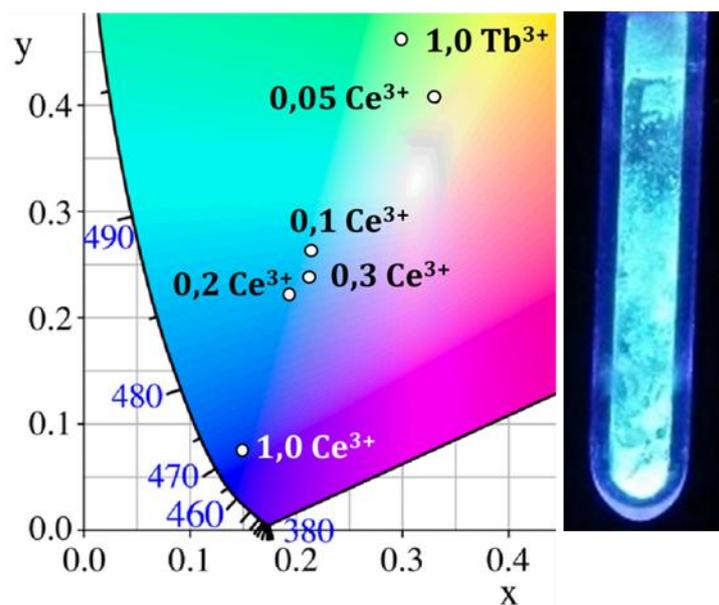


Abb. 3.3-59: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a-d**)] sowie der Verbindungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**), $\lambda_{\text{exc.}} = 363 \text{ nm}$ (links). ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:0,2 \text{ Ce}^{3+}$ (**3c**) unter Anregung mit UV-Licht, $\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$ (rechts).

Um einen Einblick in die Lumineszenzeigenschaften zu erhalten, wurde an ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:0,2\text{Ce}^{3+}$ (**3c**) exemplarisch ein 3D-Scan durchgeführt; **3c** erschien als besonders geeignet, da die Tb^{3+} -Emission in den Emissionsspektren im Vergleich zu den übrigen Mischung eine hohe Intensität aufwies. Der entsprechende Scan ist in Abbildung 3.3-60 dargestellt.

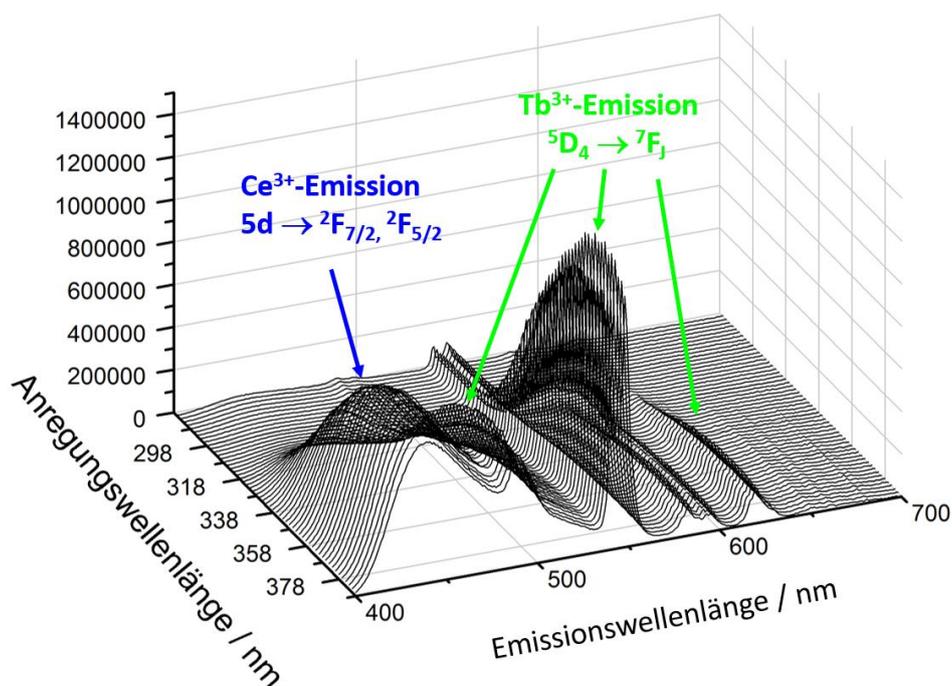


Abb. 3.3-60: 3D-Scan der Mischung ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:0,2\text{Ce}^{3+}$ (**3c**); exemplarisch sind einige $5d-4f$ bzw. $4f-4f$ -Übergänge für die beiden Ln^{3+} -Ionen hervorgehoben.

Anhand des 3D-Scans von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:0,2\text{Ce}^{3+}$ (**3c**) ist ersichtlich, dass die Tb^{3+} -Emission durch das Auftreten der Ce^{3+} -Emission bei Anregungswellenlängen von 318 - 378 nm zunimmt. Die Intensität der Tb^{3+} -Emission übersteigt für diesen Bereich der Anregungswellenlänge die Intensität der Ce^{3+} -Emission um das Doppelte.

Aufgrund der Kontinuität der Intensitätssteigerung der Tb^{3+} -Emission, ist anzunehmen, dass ein Energieübertrag zwischen den angeregten $5d$ -Zuständen von Ce^{3+} auf die angeregten Tb^{3+} -Niveaus stattfindet. Würde eine direkte $4f$ - $4f$ -Anregung die Ursache für die Intensitätszunahme sein, würde die Tb^{3+} -Emission nur für definierte Anregungswellenlängen zunehmen. Anhand der 3D-Scans aus Abbildung 3.3-60 ist eine schematische Darstellung potentieller Metall-Metall-Energietransferwege in den Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a - d**)] in Abbildung 3.3-61 gezeigt.

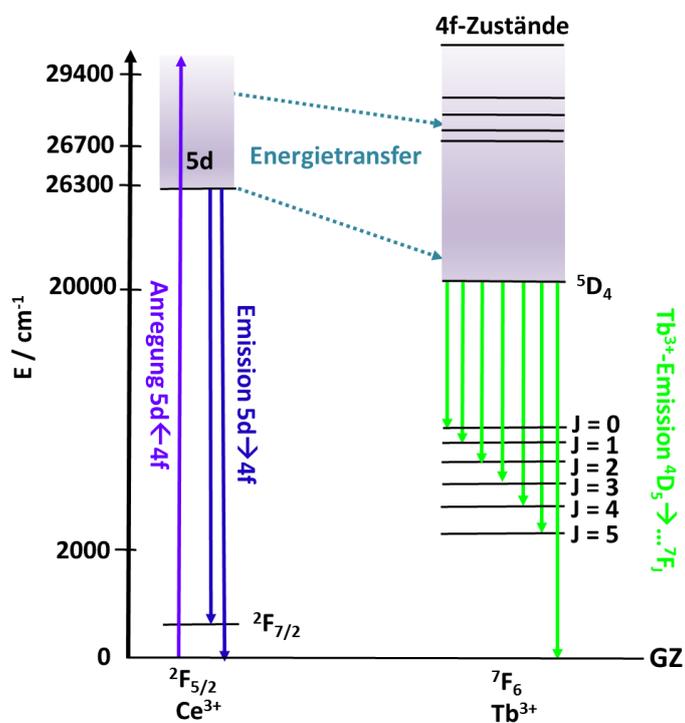


Abb. 3.3-61: Mögliche Metall-Metall-Energietransferwege in den Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a - d**)].

In Analogie zum bereits Genannten wurden die Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**3f - i**)] ebenfalls mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.3-62 und 3.3-63 dargestellt.

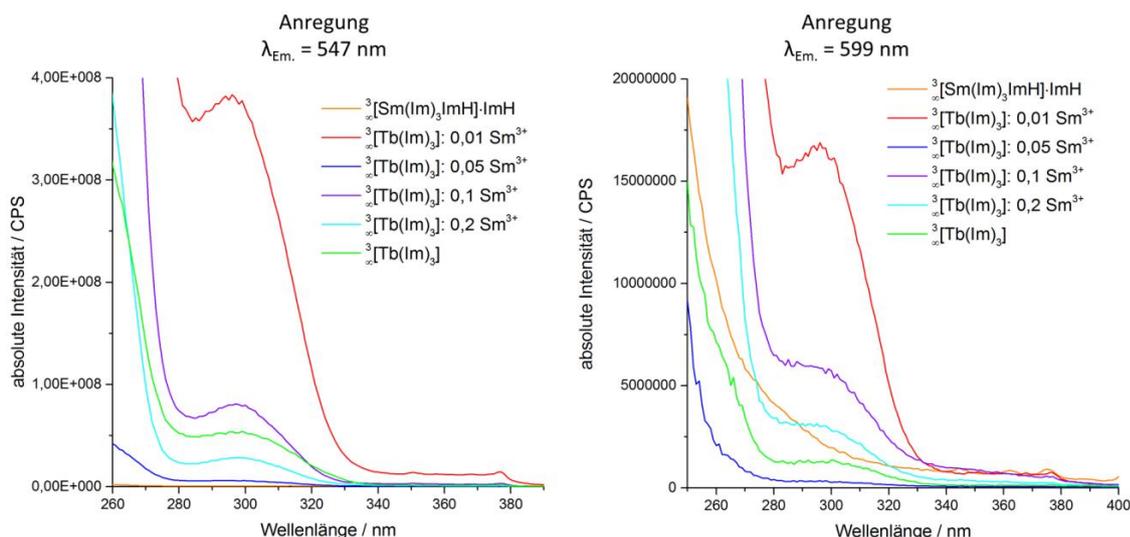


Abb. 3.3-62: Absolute Anregungsspektren der Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**3f - i**)] und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) sowie ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) für unterschiedliche Emissionswellenlängen.

Die Anregungsspektren wurden jeweils für die intensivste Tb^{3+} -Emission (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, mit $\lambda_{\text{max.}} = 541 \text{ nm}$) sowie für die intensivste Sm^{3+} -Emission (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, mit $\lambda_{\text{max.}} = 599 \text{ nm}$) aufgenommen. Anhand von Abbildung 3.3-62 ist ersichtlich, dass die Anregungsspektren aller Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**3f - i**)] ein Anregungsmaximum mit $\lambda_{\text{Exc.,max.}} = 300 \text{ nm}$ aufzeigen. Somit liegt in allen Mischungen **3f - i** ein Antenneneffekt des anionischen Liganden Im^- vor, da keine direkten $4f-4f$ -Anregungen zu beobachten sind. Das beobachtete Anregungsmaximum konnte bereits für ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ ^[101] (**3**) gefunden werden und lässt somit den Schluss zu, dass die Sm^{3+} -Anregung im Wirtsgitter von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) ebenfalls über den anionischen Liganden stattfindet. Durch den Vergleich mit dem Anregungsspektrum von ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) (Kapitel 3.3.5, Abbildung 3.3-47) ist ersichtlich, dass in den Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**3f - i**)] durch eine Änderung der Struktur im Vergleich zu ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) ein Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften der Sm^{3+} -Ionen zu beobachten ist.

Die absoluten Emissionsspektren der Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**3f - i**)] zeigen die für Tb^{3+} und Sm^{3+} charakteristischen schmalbandigen Linienemissionen, wobei Mischungen eine gesteigerte Intensität im Vergleich zu den Emissionsintensitäten der Reinstoffen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) aufweisen und die Mischung mit einem Prozent Sm^{3+} die größte Intensität aufweist (vgl. Abb. 3.3-63).

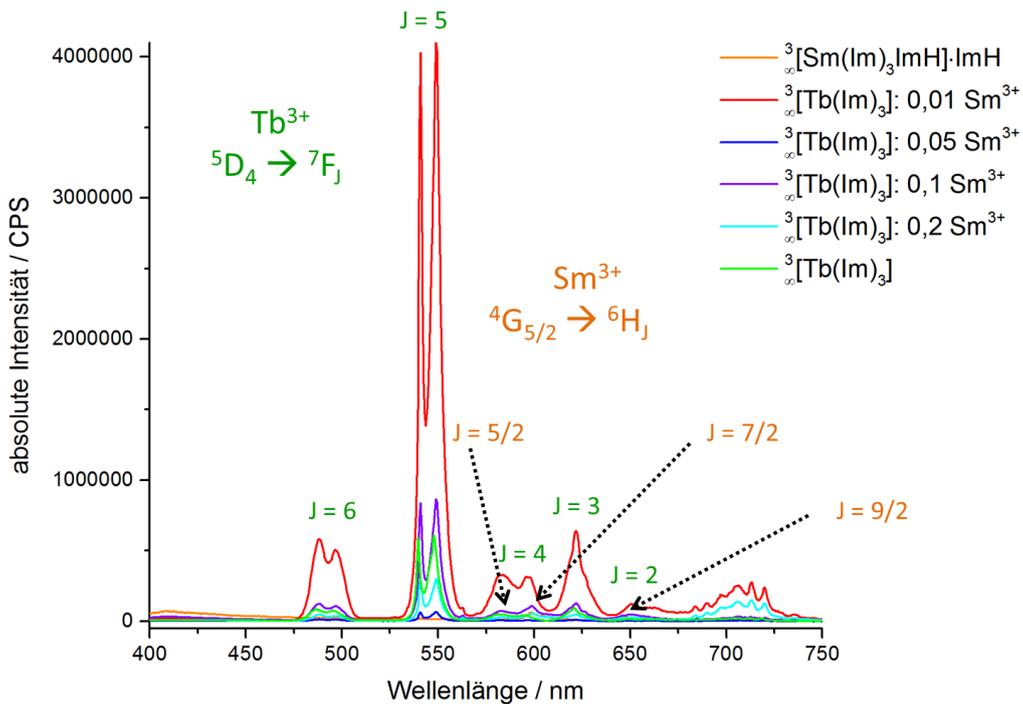


Abb. 3.3-63: Absolute Emissionsspektren der Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**3f - i**)] und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**), $\lambda_{\text{Exc.}} = 300$ nm.

Die intensivste Tb^{3+} -Emission (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, $\lambda_{\text{max.}} = 548$ nm) ist für ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:0,01 \text{ Sm}^{3+}$ (**3f**) um das Achtfache im Vergleich zu ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) gesteigert.

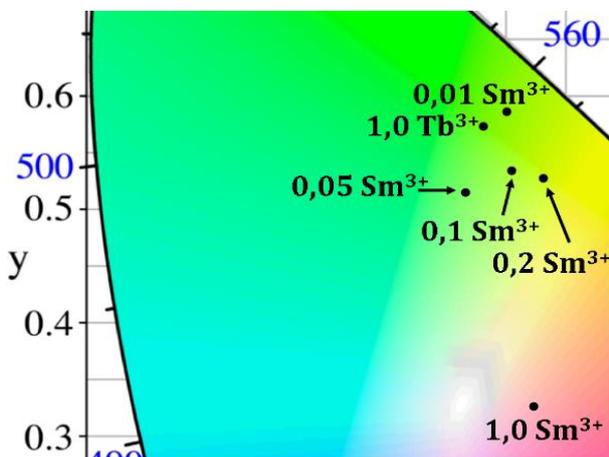


Abb. 3.3-64: Ausschnitt des CIE Diagramms mit den berechneten Farbpunkten Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**3f - i**)] und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**), $\lambda_{\text{Exc.}} = 300$ nm.

Der Gesamtfarbeindruck der Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x \text{ Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**3f - i**)] ist in Abbildung 3.3-64 durch die nach CIE^[128] berechneten Farbpunkte gegeben. Mit steigendem Sm^{3+} -Anteil in den Mischungen ist ein bathochromer *Shift* der Farbpunkte in Richtung Gelb zu beobachten. Hierbei sei aber angemerkt, dass die berechneten Farbpunkte zwar den Farbeindruck widerspiegeln, jedoch die absoluten Emissionsintensitäten der Mischungen sehr gering ausfallen.

Um einen genaueren Einblick in die Lumineszenzeigenschaften der Mischungen zu erhalten, wurde exemplarisch am Bulkmaterial von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:0,1\text{Sm}^{3+}$ (**3h**) ein 3D-Scan durchgeführt, welcher in Abbildung 3.3-65 dargestellt ist.

Es ist ersichtlich, dass die Tb^{3+} - und Sm^{3+} -Emissionen bei Anregungswellenlängen von 255 - 370 nm gleichzeitig erfolgen. Zudem geht eine gesteigerte Tb^{3+} -Emission mit einer gesteigerten Sm^{3+} -Emission einher. Durch die Kontinuität der Ln^{3+} -Emissionen über den kompletten Anregungswellenlängenbereich kann eine direkte Anregung der $4f$ -Niveaus ausgeschlossen werden. Die aufgenommene Anregungsenergie wird in Form eines Antenneneffektes vom anionischen Liganden Im^- zunächst auf angeregte Tb^{3+} -Niveaus übertragen (LMET, Ligand-Metall-Energie-Transfer) und anschließend in Form eines MMET (Metall-Metall-Energie-Transfer) wird ein Teil der Energie auf angeregte Sm^{3+} -Niveaus weitergegeben. Somit lässt sich eine gesteigerte Sm^{3+} -Emission generieren, die für ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**13**) nicht zu beobachten war. Eine schematische Darstellung möglicher Energietransferprozesse ist in Abbildung 2.4-2, Kapitel 2.4, gegeben.

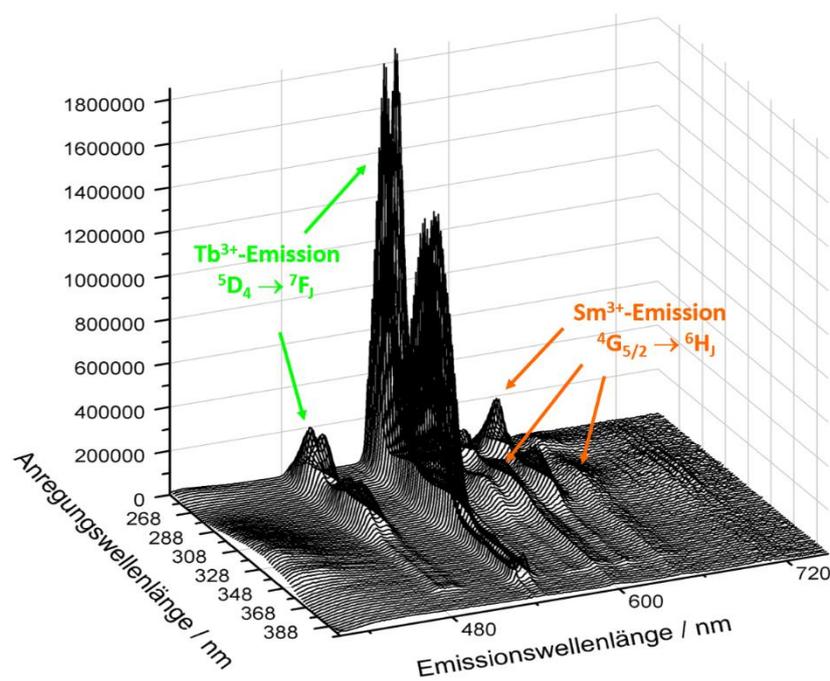


Abb. 3.3-65: 3D-Scan der Mischung ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:0,1\text{Sm}^{3+}$ (**3h**); exemplarisch sind einige $4f$ - $4f$ -Übergänge für die beiden Ln^{3+} -Ionen hervorgehoben.

Anhand der genannten Konzentrationsreihe ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$ (**3a - d**)] konnte gezeigt werden, dass die paritätsverbotenen $4f$ - $4f$ -Anregungen der Tb^{3+} -Ionen nicht nur über die Anregung des anionischen Liganden^[101] Im^- („Antenneneffekt“), sondern eventuell über die paritätserlaubte $4f$ - $5d$ -Anregung des Ce^{3+} umgangen werden können.

Aufgrund der energetischen Lage der angeregten $5d$ -Zustände, die Ce^{3+} durch eine N-Koordination in dem in dieser Arbeit thematisierten MOF $\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) aufweist, ist eine Energieübertragung auf die angeregten Tb^{3+} -Niveaus (Energie $> 20\,000\text{ cm}^{-1}$)^[133] sowie auf die angeregten Sm^{3+} -Niveaus (Energie $> 18\,000\text{ cm}^{-1}$)^[133] denkbar; ebenso kann eine Energieübertragung von den angeregten Tb^{3+} -Niveaus auf die des Sm^{3+} erfolgen. In Abbildung 3.3-66 ist eine schematische Darstellung potentieller Energietransferwege in den Mischungen $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}:y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02 - 0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)], die drei lumineszierende Ionen enthalten, gegeben.

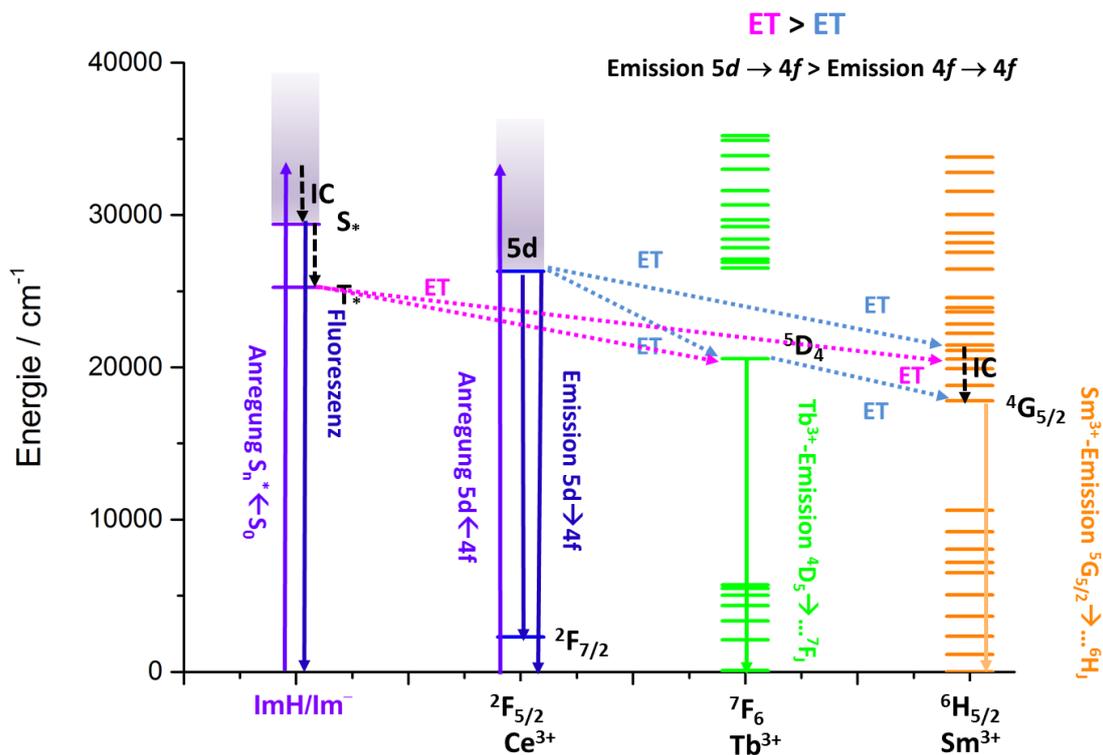


Abb. 3.3-66: Schematische Darstellung potentieller Energietransferprozesse in den Mischungen $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}:y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02 - 0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)]. Energierücktransferprozesse sind nicht gezeigt, $4f$ - $4f$ -Emissionen sind nur exemplarisch gezeigt.

In Abbildung 3.3-67 sind exemplarisch die Anregungsspektren der Mischung $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]: 0,02 \text{ Ce}^{3+}: 0,03 \text{ Sm}^{3+}$ (**3m**) gezeigt. Es ist ersichtlich, dass die im Rahmen dieser Arbeit für Ce^{3+} typische und aus $\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) bekannte breitbandige Anregungsbande mit $\lambda = 370\text{ nm}$ jeweils für die intensivsten Emissionen der drei Ionen $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ und Ce^{3+} wieder gefunden werden kann. Die Energieaufnahme in den Mischungen $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}:y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02 - 0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)] erfolgt damit hauptsächlich über die paritätserlaubten $4f$ - $5d$ -Übergänge des Ce^{3+} . Ein zusätzliches Anregungsmaximum bei $\lambda = 300\text{ nm}$ kann für die

Sm³⁺/Tb³⁺-Emission detektiert werden, dieses ist auf den Antenneneffekt des anionischen Linkers Im⁻ zurückzuführen (siehe dazu die vorangegangenen Abschnitte sowie Referenz [101]).

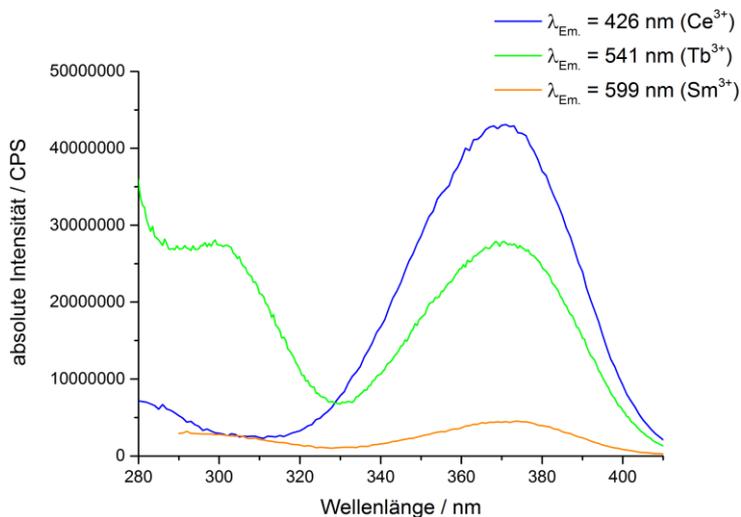


Abb. 3.3-67: Absolute Anregungsspektren der Mischung ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}\cdot 0,02\text{Ce}^{3+}\cdot 0,03\text{Sm}^{3+}$, aufgenommen jeweils für die intensivsten Emissionsbanden der drei Ionen Ce³⁺, Tb³⁺ und Sm³⁺.

Um eine potentielle Abhängigkeit der Lumineszenz-Prozesse zwischen den drei Ionen Ce³⁺, Tb³⁺ und Sm³⁺ erkennbar zu machen, wurden die Mischungen ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}\cdot x\text{Ce}^{3+}\cdot y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02 - 0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)] mittels 3D-Scans auf ihre Photolumineszenz-Eigenschaften hin untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.3-68 bis 3.3-69 gezeigt, die 3D-Scans sind nach steigendem Ce³⁺-Gehalt geordnet.

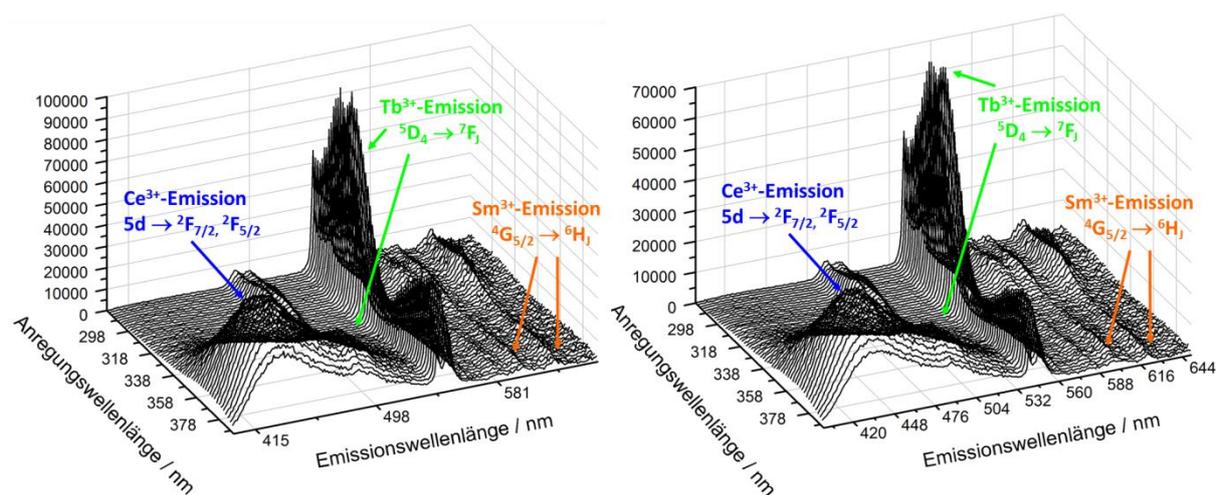


Abb. 3.3-68: 3D-Scan von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}\cdot 0,02\text{Ce}^{3+}\cdot 0,03\text{Sm}^{3+}$ (**3m**) (links) und ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}\cdot 0,03\text{Ce}^{3+}\cdot 0,02\text{Sm}^{3+}$ (**3l**) (rechts); exemplarisch sind $5d\text{-}4f$ - sowie $4f\text{-}4f$ -Übergänge für die drei Ln³⁺-Ionen hervorgehoben.

In allen 3D-Scans der Mischungen ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]}\cdot x\text{Ce}^{3+}\cdot y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02 - 0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)] treten die charakteristischen Linienemissionen des Tb³⁺ sowie Sm³⁺ bei Anregungswellen-

längen $\lambda_{\text{Exc.}} = 280 - 320 \text{ nm}$ auf, wobei in diesem Bereich die maximalen Emissionen der beiden Ionen Tb^{3+} und Sm^{3+} für $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \pm 5 \text{ nm}$ zu finden sind. Mit zunehmender Anregungswellenlänge ($> 320 \text{ nm}$) fallen die Emissionsintensitäten von Tb^{3+} und Sm^{3+} zunächst ab und steigen dann jedoch mit Hinzukommen der Ce^{3+} -Emission wieder an ($> 330 \text{ nm}$). Mit Auftreten der Ce^{3+} -Emission erreichen die Emissionen von Tb^{3+} und Sm^{3+} zwar nicht mehr die Emissionsintensitäten, die für $\lambda_{\text{Exc.}} = 280 - 320 \text{ nm}$ beobachtet werden, jedoch bleibt das Verhältnis der jeweils maximalen $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ -Emission mit ungefähr 9:1 weitestgehend konstant. Anhand des 3D-Scans des Bulkmaterials mit einem Ce^{3+} -Gehalt von vier Prozent und einem Sm^{3+} -Gehalt von einem Prozent (Abbildung 3.3-69, links) ist ersichtlich, dass die Emissionsintensitäten der Tb^{3+} bzw. Sm^{3+} -Emission vergleichbare Intensitäten wie für Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{Exc.}} = 280 - 320 \text{ nm}$ erreichen.

Eine Verstärkung der Emissionen der beiden Ln^{3+} -Ionen Tb^{3+} bzw. Sm^{3+} durch die paritätserlaubte $4f$ - $5d$ -Anregung des Ce^{3+} ist somit generell innerhalb der Mischungen ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]};x\text{Ce}^{3+};y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02 - 0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)] möglich.

Ein Beeinflussung der Sm^{3+} -Emission infolge einer Energieübertragung aus angeregten Tb^{3+} -Niveaus, wie für die Mischungen ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]};x\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,2$ (**3f - i**)] gezeigt werden konnte, kann anhand der vorliegenden Messungen nicht ausgeschlossen werden.

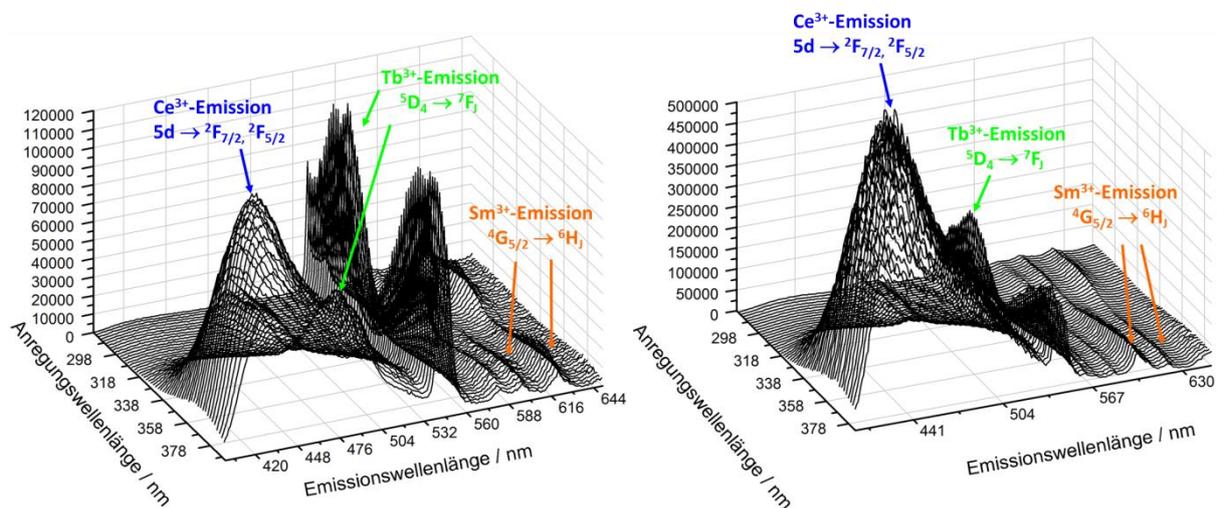


Abb. 3.3-69: 3D-Scan von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]};0,04\text{Ce}^{3+};0,01\text{Sm}^{3+}$ (**3k**) (links) und von ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]};0,05\text{Ce}^{3+};0,05\text{Sm}^{3+}$ (**3n**) (rechts); exemplarisch sind $5d$ - $4f$ - sowie $4f$ - $4f$ -Übergänge für die drei Ln^{3+} -Ionen hervorgehoben.

In Anlehnung an die CIE-Norm^[128] wurden die Farbpunkte der Mischungen ${}^3\text{[Tb(Im)}_3\text{]};x\text{Ce}^{3+};y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02 - 0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)] berechnet. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 3.3-72. Die Verschiebungen der Farbpunkte der Mischungen **3k - n**

im Vergleich zu den zugrundeliegenden Imidazolatznetzwerken ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) (lachsfarben), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) (grün) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) (blau) sind deutlich zu erkennen, jedoch wurde das Ziel eines Weißemitters nicht erreicht, da die Emission des Ce^{3+} dominierend ist.

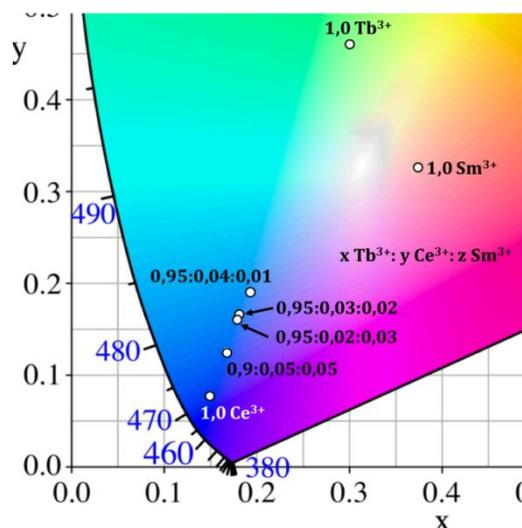


Abb. 3.3-70: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Mischungen ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]:x\text{Ce}^{3+}:y\text{Sm}^{3+}$ [$x = 0,02 - 0,05$, $y = 0,01 - 0,05$ (**3k - n**)] und von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) ($\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$) sowie die Farbpunkte von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3 \text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) ($\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$).

3.3.7 Untersuchungen zur Mischbarkeit von Imidazolaten von Ce, Pr, Nd mit Sm^{3+} oder mit Ce^{3+}

Aufgrund der Isotypie der Netzwerke ${}^3[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Pr (**11**), Nd (**12**), Sm (**13**)] und ähnlicher Ionenradien^[180] (vgl. Abbildung 3.3-1) wurde die Möglichkeit von Mischungen zwischen diesen Verbindungen in Analogie zu ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ^[97] und ${}^2[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$ ^[90] im Rahmen dieser Arbeit überprüft. Hierbei wurden jeweils die Kombinationen ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) mit Sm^{3+} und ${}^3[\text{Pr}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**11**) bzw. ${}^3[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**12**) mit Ce^{3+} gewählt.

Das MOF ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) weist eine intrinsisch sichtbare Emission (bei Anregung mit UV-Strahlung geeigneter Wellenlänge) im blauen Spektralbereich mit $\lambda_{\text{Em.max.}} = 426 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$) auf.^[102] Durch das Einbringen des ebenfalls intrinsisch emittierenden Sm^{3+} -Ions (lachsfarben, vgl. Kapitel 3.3.5) ist eine additive Farbmischung durch die beiden Emissionsfarben zwischen blau und rot denkbar. Des Weiteren kann ein Energietransfer der energetisch hoch liegenden, angeregten $5d$ -Zustände des Ce^{3+} auf angeregte $4f$ -Zustände von Sm^{3+}

möglich sein (*Sensitizer*-Effekt)^[184]. So wäre es möglich, die paritätsverbotene $4f$ - $4f$ -Anregung des Sm^{3+} zu umgehen, und eine intensivere Sm^{3+} -Emission wäre möglich.

Die Netzwerke $\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**11**) und $\infty[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**12**) sind durch ihre Ionen Pr^{3+} bzw. Nd^{3+} potentielle NIR-Emitter.^[67] Durch das Einbringen des intrinsisch lumineszierenden Ce^{3+} in die Strukturen kann die paritätserlaubte $4f$ - $5d$ -Anregung des Ce^{3+} (vgl. Kapitel 2.4) möglicherweise einen Energieübertrag auf die angeregten $4f$ -Zustände von Pr^{3+} bzw. Nd^{3+} zur Folge haben und somit kann Ce^{3+} als *Sensitizer* für die NIR-Emission genutzt werden. Um eine effiziente Energieübertragung zwischen angeregten Zuständen zu ermöglichen, sind zum einen energetische Abstände von maximal 3500 cm^{-1} nötig^{6 [189-190]}, zum anderen muss ein Abstand zwischen beiden Lumineszenz-Zentren vorliegen, der eine effiziente Energieübertragung gewährleisten kann.^[184]

Auf Basis der solvensfreien wurden die jeweiligen Metallkombinationen Pr/Ce, Nd/Ce und Ce/Sm mit dem Liganden $1H$ -Imidazol umgesetzt, näheres zur Synthese findet sich in Anhang 1. Die erhaltenen pulverförmigen Produkte wurden mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.3-71 und 3.3-72 dargestellt.

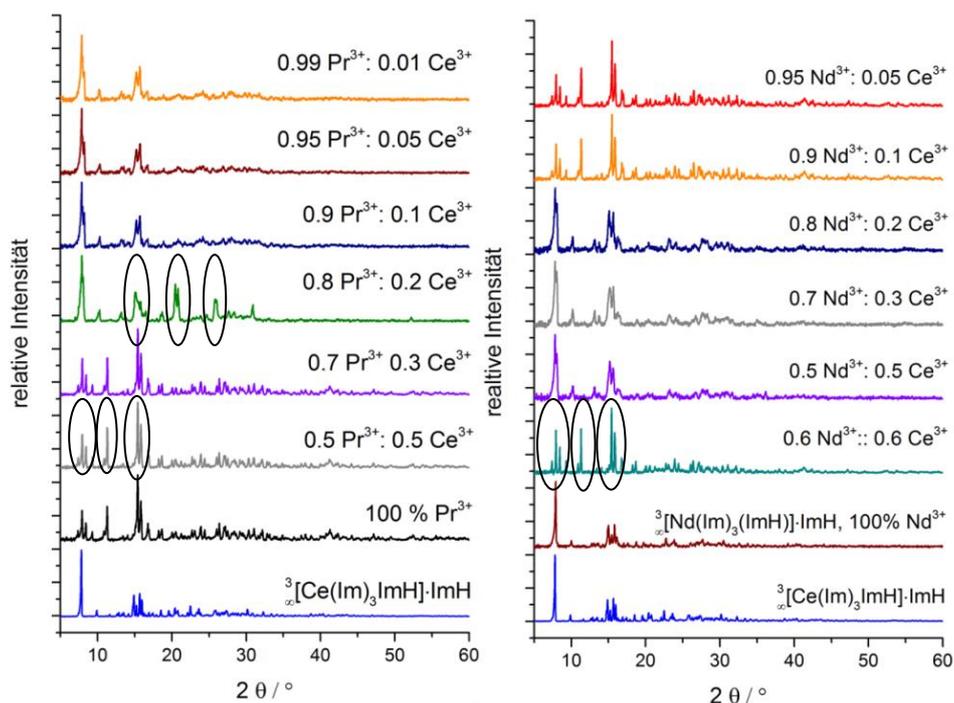


Abb. 3.3-71: Pulverdiffraktogramme der Ce^{3+} -haltigen Pr-Imidazolate (links) sowie der Ce^{3+} -haltigen Nd-Imidazolate. Als Vergleich dient $\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Zur Bedeutung der schwarzen Ellipsen siehe Haupttext.

⁶ Dieser Wert resultiert zwar aus Ln-Komplexverbindungen und der Energieübertragung zwischen Triplettzuständen und Ln^{3+} -Niveaus, wird aber als Näherung angenommen.

Anhand der pulverdiffraktometrischen Befunde aus den Abbildungen 3.3-71 und 3.3-72 ist ersichtlich, dass neben den bekannten Reflexmustern von $\infty[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Nd (**12**), Sm (**13**)] unabhängig vom eingesetzten Verhältnis der beiden Ionen ($\text{Pr}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ sowie $\text{Ce}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$) sowie ein neues, bisher unbekanntes Reflexmuster auftritt, dieses ist exemplarisch durch schwarze Ellipsen gekennzeichnet. Ein Datenbankabgleich (ICCD) lieferte keine Übereinstimmung mit den Edukten oder sinnvollen Reaktionsprodukten. Zellindizierungen und Strukturlösungen aus Pulverdaten lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Um näheres über die Zusammensetzung der neuen Imidazolphase zu erfahren, wurden Elementaranalysen sowie IR-Spektroskopie an den jeweiligen Bulkmaterialien durchgeführt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind exemplarisch für die Pr/Ce-Imidazolate in Tabelle 3.3-21 aufgelistet, die übrigen Ergebnisse der Nd/Ce-Imidazolate sowie Ce/Sm-Imidazolate sind in Anhang 1 aufgeführt. Gleichzeitig enthalten diese Tabellen eine Variation der Summenformeln, um die mögliche Anzahl der intercalierten ImH-Moleküle zu bestimmen.

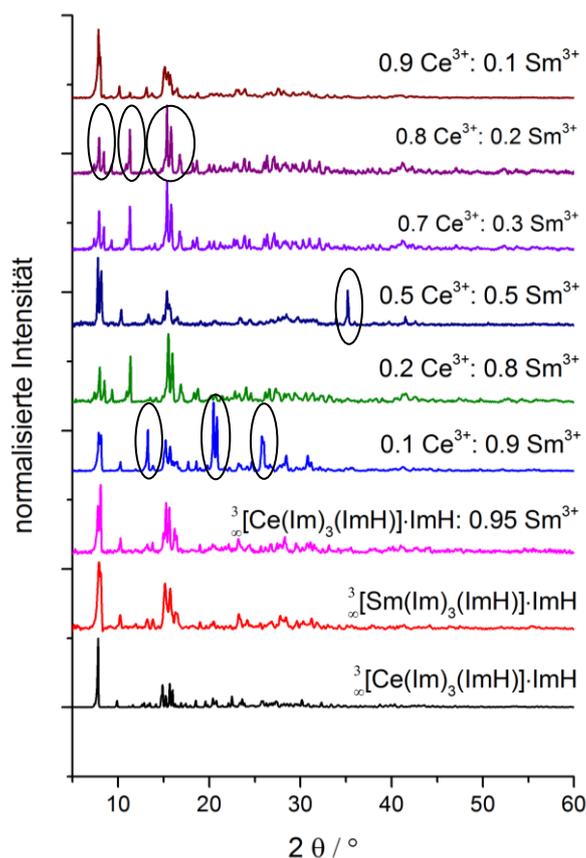


Abb. 3.3-72: Pulverdiffraktogramme der Produkte der Umsetzungen von Ce, Sm und 1H-Imidazol, die Stoffmengenverhältnisse der Metalle sind jeweils angegeben. Die Diffraktogramme von $\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) und $\infty[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) dienen als Vergleich ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$). Zur Bedeutung der schwarzen Ellipsen siehe Text.

Basierend auf den Ergebnissen der Elementaranalysen (Tabelle 3.3-21 und Anhang 1) scheint eine Zusammensetzung ohne intercalierten Neutralliganden ImH plausibel, womit „ ${}^3\infty[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ “ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm) geeignet wäre, um die neue Imidazolatphase zu beschreiben. Eine Simulation aus Einkristallstrukturdaten aus den bekannten Strukturen von ${}^3\infty[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ [Ln = Ce (**4**), Nd (**12**), Sm (**13**)] ohne intercalierten Neutralliganden, stimmt nicht mit dem beobachteten Reflexmuster überein. Mittels IR-Spektroskopie (vgl. Abbildung 3.3-73) konnten N-H-Schwingungen in den zugehörigen Bulkmaterialien beobachtet werden.

Tab. 3.3-21: Übersicht über die Elementaranalyseergebnisse der Pr/Ce-Imidazolatphasen sowie Variation der Summenformeln bzgl. der intercalierten ImH-Moleküle.

Stoffmengen- verhältnis $\text{Pr}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$	Postulierte Zusammensetzung	Soll C, H, N in %	Gefunden C, H, N %
0,95 : 0,05	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 5% Ce^{3+} $\text{Pr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$	C 37,67, H 3,58, N 29,29	C 37,32, H 3,68, N 28,51
	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ mit 5% Ce^{3+} $\text{Pr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8$	C 35,14, H 3,19, N 27,32	
	$\text{Pr}(\text{Im})_3$ mit 5% Ce^{3+} $\text{Pr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 31,60, H 2,65, N 24,57	
0,9 : 0,1	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 10% Ce^{3+} $\text{Pr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$	C 37,68, H 3,58, N 29,29	C 36,40, H 3,49, N 28,16
	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ mit 10% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8$	C 35,14, H 3,19, N 27,32	
	$\text{Pr}(\text{Im})_3$ mit 10% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 31,60, H 2,65, N 24,57	
0,8 : 0,2	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 20% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$	C 37,68, H 3,58, N 29,30	C 36,35, H 3,41, N 27,89
	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ mit 20% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8$	C 35,15, H 3,20, N 27,33	
	$\text{Pr}(\text{Im})_3$ mit 20% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 31,61, H 2,65, N 24,58	
0,7 : 0,3	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 30% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$	C 37,69, H 3,58, N 29,30	C 37,47, H 3,69, N 29,28
	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ mit 30% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8$	C 35,16, H 3,20, N 27,33	
	$\text{Pr}(\text{Im})_3$ mit 30% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 31,62, H 2,65, N 24,58	
0,5 : 0,5	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 50% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$	C 37,70, H 3,59, N 29,31	C 35,84, H 2,98, N 30,10
	${}^3\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ mit 50% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8$	C 35,17, H 3,20, N 27,34	
	$\text{Pr}(\text{Im})_3$ mit 50% Ce^{3+} , $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 31,63, H 2,65, N 24,59	

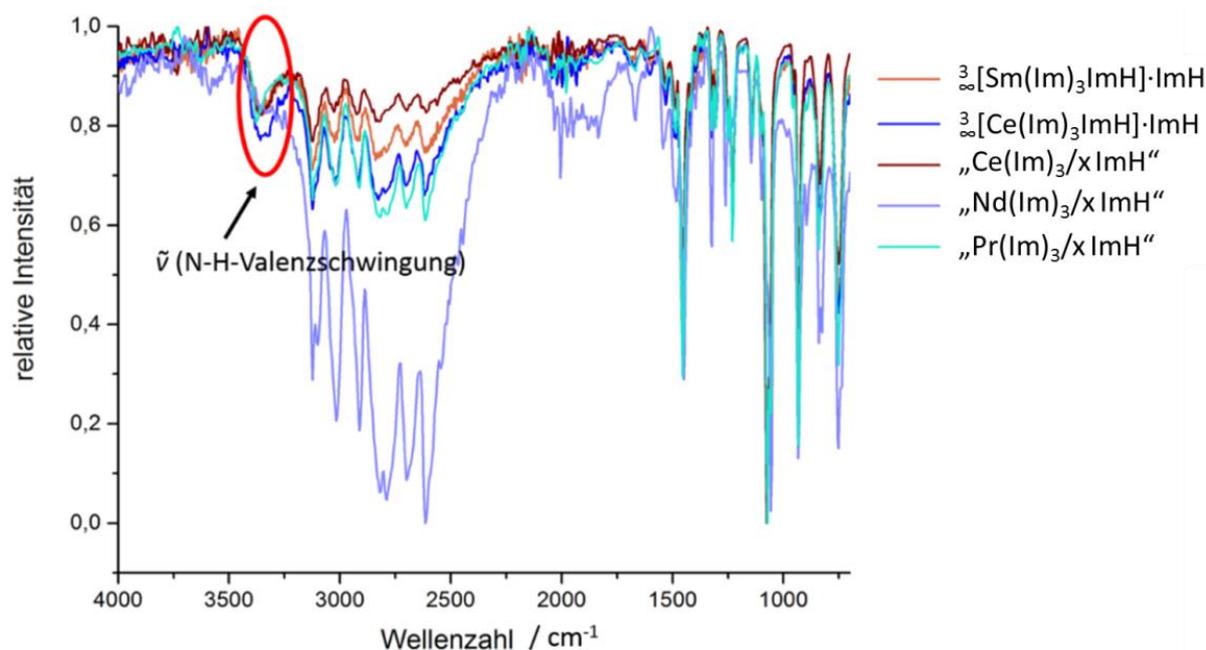


Abb. 3.3-73: Vergleich der IR-Spektren von $\infty[\text{Ln}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ [Ln = Ce (**4**), Sm(**13**)] sowie $\text{Ln}(\text{Im})_3/x \text{ImH}$ (Ln = Ce, Nd, Pr). In allen Spektren ist die NH-Valenzschwingung präsent (rote Ellipse).

Daher ist anzunehmen, dass in der Koordinationssphäre der Ln^{3+} sowohl anionische Liganden Im^- (diese müssen durch die Redoxreaktion gebildet werden) als auch Neutralliganden in der direkten Koordinationssphäre vorliegen (Auftreten von N-H-Schwingung, Wellenzahlenbereich $\bar{\nu} \approx 3360 - 3400 \text{ cm}^{-1}$).^[130, 191] Um Ladungsausgleich zu gewährleisten wird die neue Imidazolphase im Folgenden mit $\text{Ln}(\text{Im})_3/x \text{ImH}$ [Ln = Ce (**4**), Pr (**11**), Nd (**12**)] bezeichnet. Zur besseren Unterscheidung der einzelnen Gemenge wird das Stoffmengenverhältnis der beiden Metalle mit angegeben.

In Tabelle 3.3-22 ist eine Übersicht über die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse der jeweiligen Metalle sowie die beobachtete Struktur bzw. Zusammensetzung gegeben.

Trotz der Mehrphasigkeit der hier vorgestellten Produkte aus den Umsetzungen der Metalle Pr/Ce, Nd/Ce und Ce/Sm mit dem Liganden 1H-Imidazol wurden die Lumineszenzeigenschaften der Bulkprodukte untersucht und werden im Folgenden kurz besprochen. Auf eine Diskussion der absoluten Intensitäten der Anregungs- und Emissionsspektren wird aufgrund der Mehrphasigkeit und des Gemengecharakters einzelner Bulkmaterialien verzichtet.

Tab. 3.3-22: Übersicht über Verhältnisse von $\text{Ce}^{3+} : \text{Sm}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$ (Mol%) und die erhaltene Zusammensetzung sowie deren Bezeichnung.

Verhältnis $\text{Pr}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$	Beobachtete Struktur / Zusammensetzung	Verhältnis $\text{Nd}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$	Beobachtete Struktur / Zusammensetzung
1 : 0	$\text{Pr}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$	1 : 0	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$
0,99 : 0,01	${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 1% Ce^{3+}	0,99 : 0,01	$\text{Nd}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 1% Ce^{3+}
0,95 : 0,05	${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 5% Ce^{3+}	0,95 : 0,05	$\text{Nd}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 5% Ce^{3+}
0,9 : 0,1	${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 10% Ce^{3+}	0,9 : 0,1	$\text{Nd}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 10% Ce^{3+}
0,8 : 0,2	${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 20% Ce^{3+}	0,8 : 0,2	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 20% Ce^{3+}
0,7 : 0,3	$\text{Pr}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 30% Ce^{3+}	0,7 : 0,3	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 30% Ce^{3+}
0,5 : 0,5	$\text{Pr}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 50% Ce^{3+}	0,5 : 0,5	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 50% Ce^{3+}
		0,4 : 0,6	$\text{Nd}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 60% Ce^{3+}

Verhältnis $\text{Ce}^{3+} : \text{Sm}^{3+}$	Beobachtete Struktur / Zusammensetzung	Verhältnis $\text{Ce}^{3+} : \text{Sm}^{3+}$	Beobachtete Struktur / Zusammensetzung
0,9 : 0,1	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 0,1 Sm^{3+}	0,2 : 0,8	$\text{Sm}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 20% Ce^{3+}
0,8 : 0,2	$\text{Ce}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 20% Sm^{3+}	0,1 : 0,9	$\text{Sn}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 10% Ce^{3+}
0,7 : 0,3	$\text{Ce}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 30% Sm^{3+}	0,05 : 0,95	${}^3_{\infty}[\text{Sm}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 0,05 Ce^{3+}
0,5 : 0,5	$\text{Ce}(\text{Im})_3 / \text{xImH}$ mit 50% Sm^{3+}	0 : 1	${}^3_{\infty}[\text{Sm}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$

In Abbildung 3.3-74 sind die absoluten Anregungs- und Emissionsspektren der Ce-haltigen Pr-Imidazolate dargestellt. Die Anregungsspektren zeigen die für Ce^{3+} charakteristische und aus ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}^{[102]}$ (**4**) bekannte breitbandige Anregungsbande, die im Vergleich zur zugrundeliegende Verbindung **4** minimal verschoben ist.

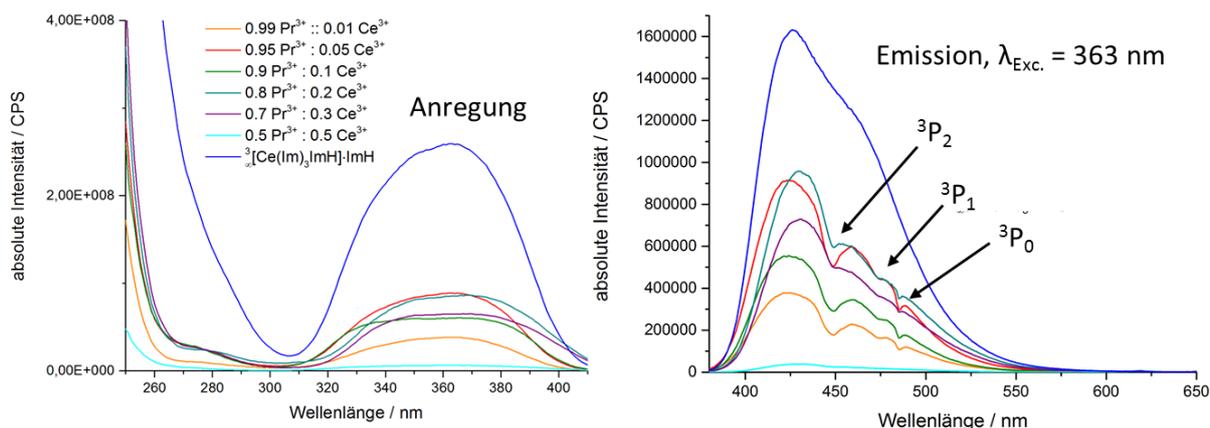


Abb. 3.3-74: Absolute Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Ce^{3+} -haltigen Pr-Imidazolate sowie von ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ (**4**). Das Stoffmengenverhältnis der beiden Metalle ist angegeben.

Die Emissionsspektren der Ce-haltigen Pr-Imidazolate zeigen die sichtbare, breitbandige Emission ($5d \rightarrow 4f$) des Ce^{3+} , wobei die Lage der Emissionsmaxima im Vergleich zu **4** eben-

falls marginal verschoben ist. In Tabelle 3.3-23 ist eine Auflistung ausgewählter spektroskopischer Daten der Ce-haltigen Pr-Imidazolate gegeben. Da die Ce^{3+} -Lumineszenz als *fingerprint*-Methode genutzt werden kann (vgl. dazu Kapitel 2.4) und der beobachtete *Shift* in den Anregungen bzw. Emissionen gering ausfällt, kann angenommen werden, dass die neue Zusammensetzung $Pr(Im)_3/x ImH$ (**11**) eine dem ${}^3_{\infty}[Pr(Im)_3ImH] \cdot ImH$ (**11**) ähnliche Struktur aufweist.

Tab. 3.3-23: Ausgewählte spektroskopische Daten der Ce^{3+} -haltigen Pr-Imidazolate sowie von ${}^3_{\infty}[Ce(Im)_3ImH] \cdot ImH$ (**4**).

Zusammensetzung	Emissionsmaximum / nm ($\lambda_{exc.} = 363$ nm)	FWHM / nm	CIE Koordinaten	
			x	y
${}^3_{\infty}[Ce(Im)_3(ImH)] \cdot ImH$ (4)	426	77	0,148	0,072
${}^3_{\infty}[Pr(Im)_3(ImH)] \cdot ImH$ mit 1% Ce^{3+}	424	68	0,149	0,069
${}^3_{\infty}[Pr(Im)_3(ImH)] \cdot ImH$ mit 5% Ce^{3+}	421	69	0,149	0,066
${}^3_{\infty}[Pr(Im)_3(ImH)] \cdot ImH$ mit 10% Ce^{3+}	425	72	0,150	0,085
${}^3_{\infty}[Pr(Im)_3(ImH)] \cdot ImH$ mit 20% Ce^{3+}	430	61	0,149	0,085
$Pr(Im)_3/xImH$ mit 30% Ce^{3+}	431	64	0,149	0,085
$Pr(Im)_3/xImH$ mit 50% Ce^{3+}	427	59	0,149	0,075

Die absoluten Intensitäten der Ce^{3+} -haltigen Pr-Imidazolate sind alle schwächer als die von ${}^3_{\infty}[Ce(Im)_3ImH] \cdot ImH$ (**4**), jedoch besitzen die Substanzen mit fünf bzw. zehn Prozent Ce^{3+} -Gehalt die Hälfte der Emissionsintensität von ${}^3_{\infty}[Ce(Im)_3ImH] \cdot ImH$ (**4**).

In den Emissionsspektren aller Pr/Ce-haltigen Zusammensetzungen können zudem lokale Minima in Form von Einkerbungen bei $\lambda = 449, 475, 486$ nm beobachtet werden (vgl. Abb. 3.3-74, rechts). Diese Einkerbungen können den diskreten Pr^{3+} -Zuständen von ${}^3P_2, {}^3P_1$ und 3P_0 zugeordnet werden.^[133] Ursache hierfür ist eine Reabsorption der Ce^{3+} -Emissionsstrahlung in Pr^{3+} -Niveaus (Inner-Filter-Effekt,^[192] Kapitel 2.4). Eine Reabsorption von ligandenzentrierter Emission konnte bereits gezeigt werden,^[108] diese Form des rein metallbasierten Inner-Filter-Effektes stellt ein Novum dar. Eine schematische Darstellung des Effektes ist in Abbildung 3.3-75 (links) gegeben. In Anlehnung an die CIE wurden die Farbpunkte aller Pr/Ce-Imidazolate berechnet (vgl. Abbildung 3.3-75, rechts), wobei die Farbpunkte in Einklang mit den Emissionsspektren marginal vom Farbpunkt von ${}^3_{\infty}[Ce(Im)_3ImH] \cdot ImH$ (**4**) abweichen. Die Zusammensetzung mit 100% Pr^{3+} $Pr(Im)_3/xImH$ (**11**) wies weder im VIS- noch im NIR-Bereich lumineszierende Eigenschaften auf.

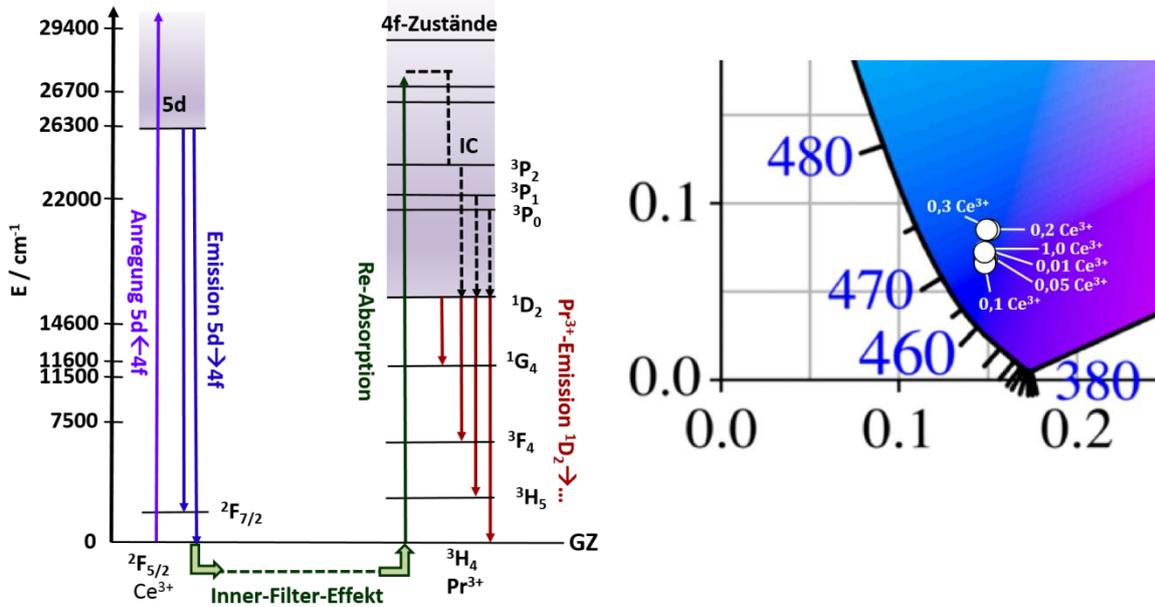


Abb. 3.3-75: Schematische Darstellung des beobachteten Inner-Filter-Effektes in den Ce^{3+} -haltigen Pr-Imidazolaten. Energierücktransferprozesse sind nicht gezeigt (links); Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Ce^{3+} -haltigen Pr-Imidazolaten, $\lambda_{\text{Exc.}} = 366 \text{ nm}$ (rechts).

Aufgrund des vorliegenden Inner-Filter-Effektes, der in Pr^{3+} -Emission resultieren kann und um einen möglichen *Sensitizer*-Effekt von Ce^{3+} auf Pr^{3+} zu klären, wurden die Pr/Ce-haltigen Zusammensetzungen mittels Photolumineszenzspektroskopie auf eine Emission im NIR-Bereich untersucht. Die zugehörigen Spektren finden sich in Abbildung 3.3-76.

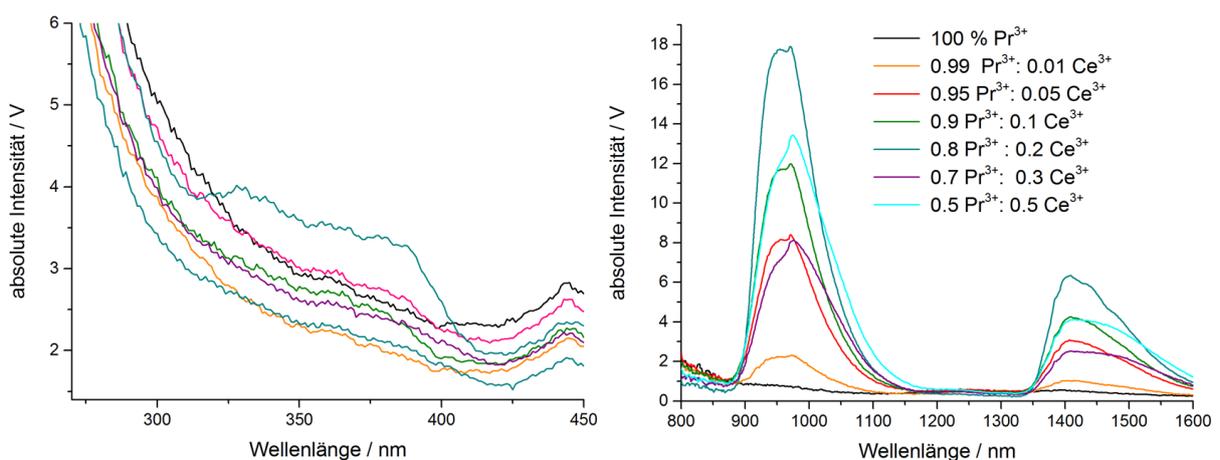


Abb. 3.3-76: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren (links bzw. rechts) der von Pr-Imidazolaten mit $x\text{Ce}^{3+}$, mit $x = 0,01 - 0,5$, sowie der Zusammensetzung mit $100\% \text{Pr}^{3+} \text{Pr}(\text{Im})_3/x\text{ImH}$ (**11**); die Spektren wurden mit $\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$ (Bandpass $\pm 20 \text{ nm}$) aufgenommen.

Alle Ce^{3+} -haltigen Pr-Imidazolate konnten als NIR-aktiv identifiziert werden, mit einem Emissionsmaximum von 972 nm sowie einem Nebenmaximum von 1412 nm. Die zugehörigen Anregungsspektren zeigen eine breitbandige Anregung, die mit einem Maximum von 370 nm der Ce^{3+} -Anregung bzw. der Anregung des anionischen Liganden Im^- zugeordnet werden kann; siehe dazu Kapitel 3.3.2. Somit fungieren Ce^{3+} bzw. Im^- scheinbar als *Sensitizer* für die beobachtete NIR-Emission. Die absoluten Intensitäten der NIR-Emission folgen jedoch keinen allgemeinen Trend, was eine Auswirkung der Mehrphasigkeit der Gemenge sein kann und daher hier nicht weiter ausgeführt werden soll.

Die beiden NIR-aktiven Banden lassen sich jedoch nicht den erwarteten Pr^{3+} -Übergängen $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3$ zuordnen, sondern sind vermutlich auf die Phosphoreszenz des anionischen Liganden Im^- oder auf höhere Ordnungseffekte dieser Phosphoreszenz zurückzuführen. Photolumineszenzuntersuchungen an $^3_\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**), Na^+Im^- (**14**) und $^3_\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3]\text{ImH}\cdot\text{ImH}$ (**4**), die alle das Anion aber keine anderen *per se* NIR-aktiven Ionen enthalten, zeigen ebenfalls die beiden NIR-aktiven Banden bei $\lambda \approx 970/996$, 1410 nm. Nicht-deprotoniertes 1*H*-Imidazol weist diese Bande nicht auf, zugehörige Spektren finden sich in Abbildung 3.3-77.

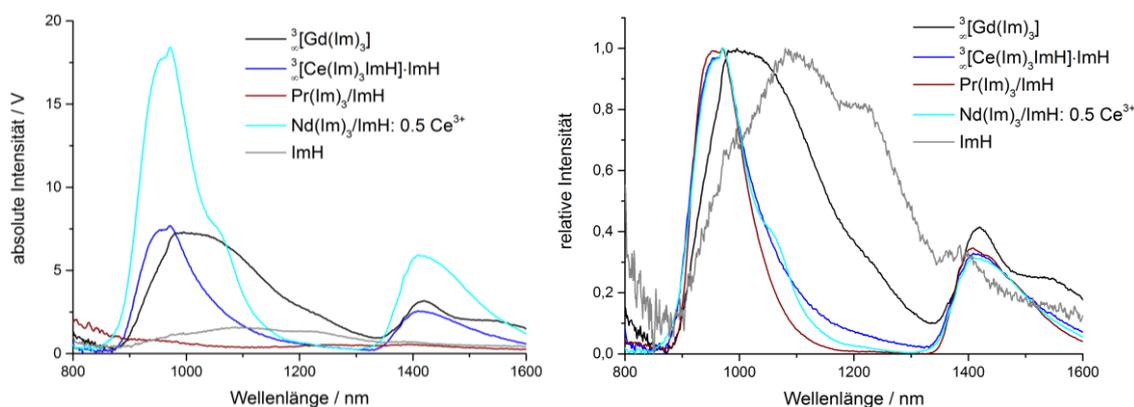


Abb. 3.3-77: Absolute sowie jeweils auf das Maximum normierte NIR-Emissionsspektren verschiedener Imidazolathaltiger Verbindungen, $\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$ ($\pm 20 \text{ nm}$ Bandpass).

Da das freie Anion Im^- nicht handhabbar ist, wurde die energetische Lage der Singulett- und Triplettzustände anhand von $^3_\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) ausgemessen, die zugehörigen Spektren finden sich in Anhang 4, Abbildung A4-5. Die Phosphoreszenz des anionischen Linkers wurde bereits bei den Mischungen $^3_\infty[\text{Gd}(\text{Im})_3]:x\text{Tb}^{3+}$ [$x = 0,01 - 0,5$ (**7a - d**)] in Kapitel 3.3.4.1 beschrieben.

Die $4f-4f$ -Übergänge des Gd^{3+} liegen energetisch so hoch ($> 32\,000\text{ cm}^{-1}$), dass sie mit den meisten organischen Linkern nicht wechselwirken, und daher konnte der anionische Ligand Im^- daher exemplarisch für die Imidazolate dieser Arbeit mittels Verbindung ${}^3_\infty[Gd(Im)_3]$ (**7**) vermessen werden. Durch den Schweratomeffekt des Gd^{3+} kann die Phosphoreszenz des Anions nicht mehr unterdrückt werden^[187, 193-195] und wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals im VIS-Bereich beobachtet. Bei den NIR-aktiven Banden ist jedoch Vorsicht für Interpretationen geboten. Im Rahmen der NIR-Lumineszenz-Untersuchungen wurde ein Kantenfilter verwendet, der $\lambda < 455\text{ nm}$ sowie Vielfache davon (2. / 3. Ordnung) herausfiltert (455 GG, Fa. Reichmann Optik). Daher handelt es sich bei dem NIR-aktiven Maximum $\lambda = 996\text{ nm}$ um Ordnungseffekte, hervorgerufen durch das Emissionsmaximum von ${}^3_\infty[Gd(Im)_3]$ (**7**) bei $\lambda = 486\text{ nm}$ (Anhang 4, Abbildung A4-5). Ebenso ist auszuschließen, dass die Emission bei $\lambda = 970\text{ nm}$ aus der Ce^{3+} -Emission stammt, da diese durch den verwendeten Kantenfilter herausgefiltert wird, die zugehörigen Spektren finden sich in Abbildung 3.3-78.

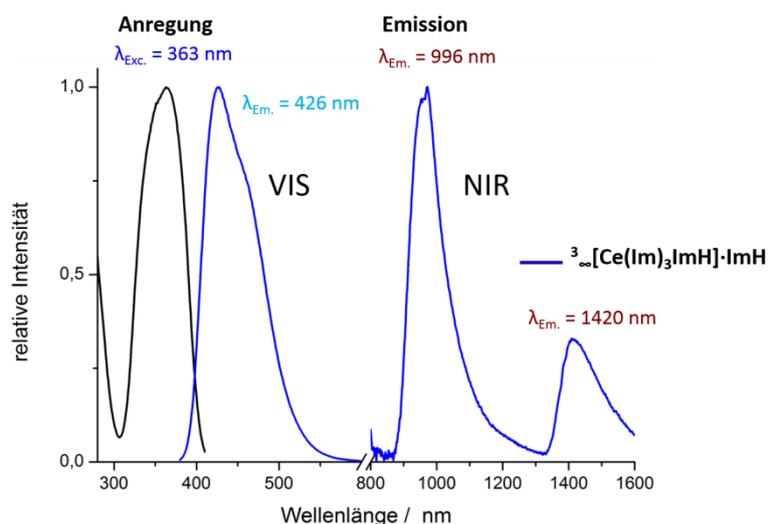


Abb. 3.3-78: Jeweils auf das Maximum normierte Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3_\infty[Ce(Im)_3(ImH)]\cdot ImH$ (**4**) im VIS- und NIR-Bereich.

Durch die Pr-Imidazolate $Pr(Im)_3/x ImH$ (**11**) und ${}^3_\infty[Pr(Im)_3ImH]\cdot ImH$ (**11**) in Kombination mit Ce^{3+} -Ionen kann eine NIR-Emission beobachtet werden, jedoch bleibt trotz Reabsorption der sichtbaren Ce^{3+} -Emission in die diskreten 3P_2 , 3P_1 , und 3P_0 -Niveaus der Pr^{3+} -Ionen (Inner-Filter-Effekt) die erhoffte NIR-aktive Pr-basierte NIR-Emission aus.

Ebenso wurden die Ce^{3+} -haltigen Nd-Imidazolate und ${}^3[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**12**) auf ihre photolumineszierenden Eigenschaften untersucht. Die absoluten Anregungs- und Emissionsspektren sind in Abbildung 3.3-79 dargestellt.

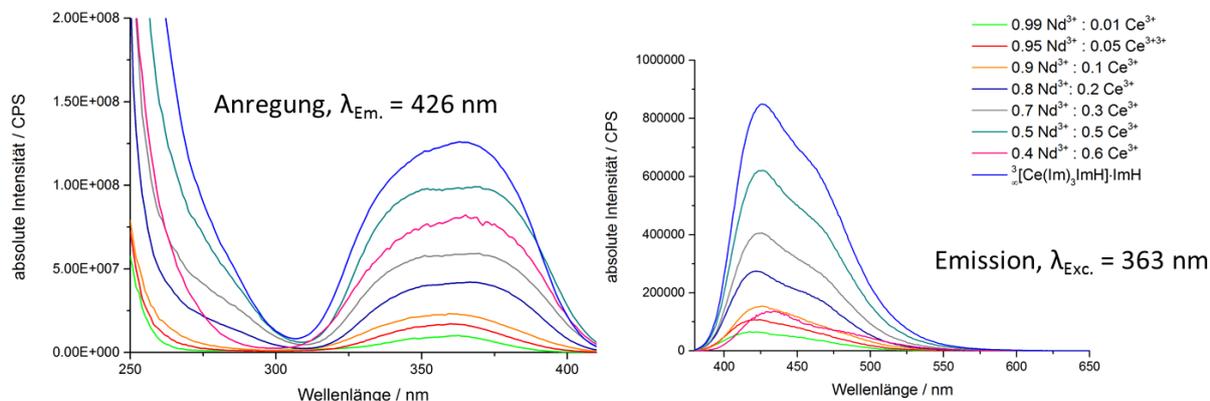


Abb. 3.3-79: Absolute Anregungs- sowie Emissionsspektren der Nd-Imidazolate mit $x\text{Ce}^{3+}$, mit $x = 0,01 - 0,6$, sowie ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**).

Sowohl die breitbandigen Anregungs- als auch Emissionsspektren aller Ce^{3+} -haltigen Nd-Imidazolate sind auf die Anregung bzw. Emission des Ce^{3+} -Ions zurückzuführen. Die Lumineszenzeigenschaften des Ce^{3+} werden in Kapitel 2.4 und in den vorangegangenen Mischungsexperimenten ausführlich behandelt (Kapitel 3.3.2 - 3.3.6). Die absoluten Emissionsintensitäten folgen keinem allgemeinen Trend, was erneut eine Auswirkung der Mehrphasigkeit der Gemenge sein kann und daher hier nicht weiter ausgeführt werden soll.

Im Gegensatz zum vorherigen Abschnitt konnte kein Inner-Filter-Effekt in den Emissionsspektren beobachtet werden (vgl. Abb. 3.3-81). Die jeweiligen Emissionsmaxima in den Ce^{3+} -haltigen Nd-Imidazolaten sind marginal hypsochrom bzw. bathochrom verschoben. Eine Auflistung ausgewählter spektroskopischer Daten ist in Tabelle 3.3-24 gegeben.

Die nach CIE^[128] berechneten Farbpunkte weichen marginal von dem des zugrundeliegenden ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) ab, dies ist in Einklang mit den nahezu unveränderten Emissionsspektren, siehe Abbildung 3.3-80.

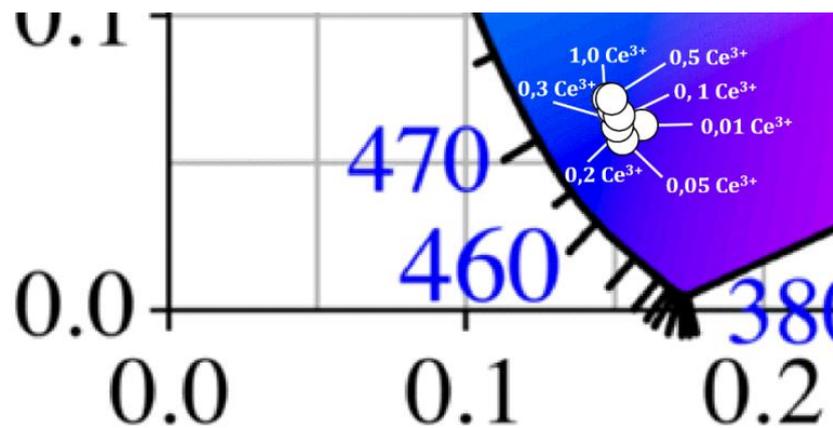


Abb. 3.3-80: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Ce^{3+} -haltigen Nd-Imidazolen und von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**), $\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$.

Tab. 3.3-24: Ausgewählte spektroskopische Daten der Ce^{3+} -haltigen Nd-Imidazolate und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**).

Zusammensetzung	Ce^{3+} -Emissionsmaximum / nm ($\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$)	FWHM / nm	CIE Koordinaten	
			x	y
${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (4)	426	77	0,148	0,072
${}^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ mit 10% Ce^{3+}	418	71	0,159	0,063
$\text{Nd}(\text{Im})_3/x\text{ImH}$ mit 5% Ce^{3+}	424	70	0,153	0,059
$\text{Nd}(\text{Im})_3/x\text{ImH}$ mit 10% Ce^{3+}	427	67	0,152	0,067
${}^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ mit 20% Ce^{3+}	422	74	0,151	0,063
${}^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ mit 30% Ce^{3+}	426	74	0,150	0,069
${}^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ mit 50% Ce^{3+}	426	77	0,149	0,072
$\text{Nd}(\text{Im})_3/x\text{ImH}$ mit 60% Ce^{3+}	434	69	0,159	0,063

Mittels Photolumineszenzspektroskopie wurden die Nd/Ce-Imidazolate ebenfalls auf eine mögliche NIR-Emission untersucht. Die zugehörigen Spektren finden sich in Abbildung 3.3-81.

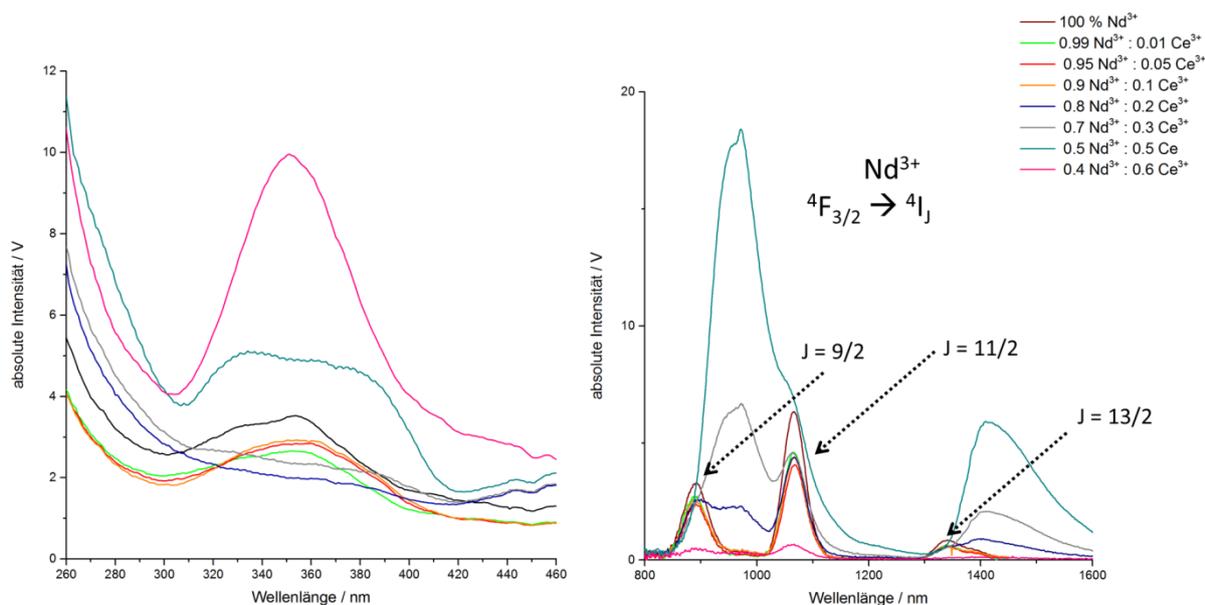


Abb. 3.3-81: Absolute Emissionsspektren Ce^{3+} -haltigen Nd-Imidazolen und von ${}^3[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**12**); die Spektren wurden mit $\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$ (Bandpass $\pm 20 \text{ nm}$) aufgenommen.

Alle Nd/Ce-Imidazolate zeigen NIR-Aktivität, jedoch mit teilweise unterschiedlichen Emissionsmaxima. Die zugehörigen Anregungsspektren zeigen für alle Emissionsmaxima eine breitbandige Anregung, die mit einem Maximum von 370 nm wieder der Ce^{3+} -Anregung zugeordnet werden kann (siehe vorheriger Abschnitt).

Anders als im vorherigen Abschnitt zeigt das Netzwerk ${}^3[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**12**), mit 100% *per se* NIR-emittierenden Ln^{3+} -Ionen, bereits eine NIR-aktive Emission, die in den ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$ Übergängen bei 892, 1066 und 1340 nm mündet.

Für die Nd/Ce-Imidazolate, deren Pulverdiffraktogramme (vgl. Abb. 3.3-71, rechts) der bekannten Struktur des ${}^3[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**12**) zuzuordnen sind und einen steigenden Ce^{3+} -Anteil (20-50%) aufweisen, kann eine stetige Abnahme der drei ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$ Nd^{3+} -Übergänge beobachtet werden, wohingegen die bereits im vorherigen Abschnitt beschriebenen zwei NIR-aktiven Banden mit $\lambda = 970, 1410 \text{ nm}$ an Intensität zunehmen und für die Zusammensetzung mit 50% Ce^{3+} -Gehalt die größte Intensität aufweisen.

Die beiden NIR-aktiven Banden ($\lambda = 970, 1410 \text{ nm}$) sind, wie bereits erwähnt, auf Ordnungseffekte der Phosphoreszenz des anionischen Liganden Im^- zuzuordnen. Da diese Banden mit steigendem Ce^{3+} -Gehalt an Intensität zunehmen, ist die Phosphoreszenz des Anions der energetisch günstigere Weg im Gegensatz zu den $4f$ - $4f$ -Emissionen des Nd^{3+} .

Gleichzeitig kann aber gezeigt werden, dass für das Nd/Ce-Imidazolat mit einem $< 20\%$ Ce^{3+} -Gehalt ein Antenneneffekt des anionischen Liganden vorliegen muss, da für diese Zusammensetzungen keine Phosphoreszenz beobachtet wird und die aufgenommene Anregungsenergie über den Liganden an Nd^{3+} weitergereicht wird und in der charakteristischen Nd^{3+} -Emission resultiert.

Die Ergebnisse der Photolumineszenz-Untersuchungen der Ce/Sm-Imidazolate sind in Abbildung 3.3-82 dargestellt und zeigen das für ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) charakteristische Anregungsmaximum mit $\lambda_{\text{max.}} = 363 \text{ nm}$, es sind keine direkten intra- $4f-4f$ -Anregungen des Sm^{3+} ersichtlich (Abb. 3.3-82, links). Die Emissionsspektren aller Ce/Sm-Imidazolate zeigen neben der breitbandigen Emission des Ce^{3+} auch die für Sm^{3+} charakteristischen Linienemissionen (Abb. 3.3-82, rechts).

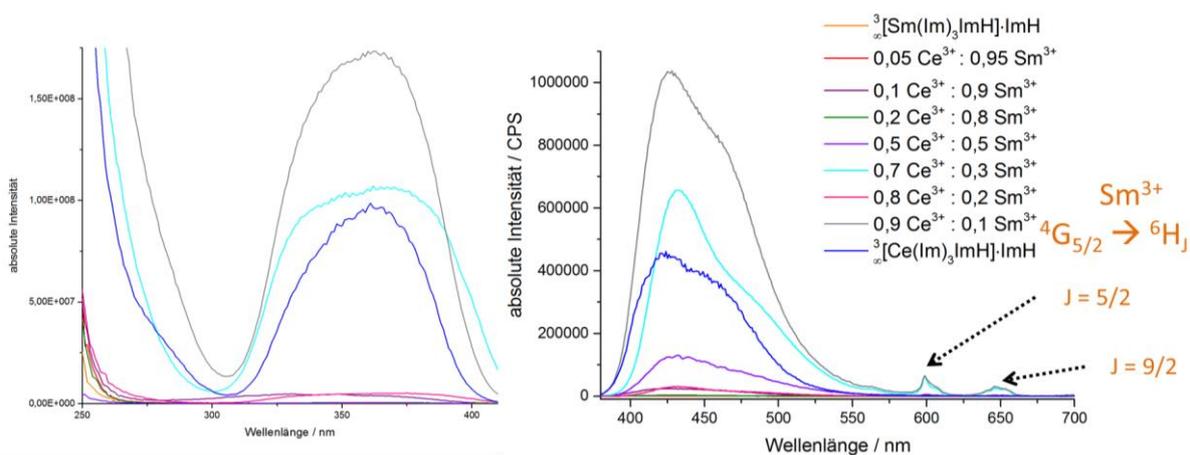


Abb. 3.3-82: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren der Ce/Sm-Imidazolate sowie der ${}^3\infty[\text{Ln}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Sm (**13**)].

Die Gemenge, deren Reflexprofil der formalen Zusammensetzung $\text{Ln}(\text{Im})_3/x\text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Sm (**13**)] entsprechen, zeigen einen schwachen bathochromen Shift des Emissionsmaximums im Vergleich zu ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**), zudem kann eine Änderung in der Halbwertsbreite (FWHM) der Ce^{3+} -Emission beobachtet werden. Eine Auflistung der wichtigsten spektroskopischen Daten ist in Tabelle 3.3-25 gegeben. Die nach CIE berechneten Farbpunkte finden sich in Abbildung 3.3-83.

Tab. 3.3-25: Ausgewählte spektroskopische Daten der Ce/Sm-Imidazolate sowie ${}^3[\text{Ln}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ [Ln = Ce (4), Sm (13)].

Zusammensetzung	Max. Emission / nm ($\lambda_{\text{Exc.}} = 363$ nm)	FWHM der Ce^{3+} -Emission / nm	CIE Koordinaten	
			x	y
${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (4)	426	78	0,150	0,078
${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ mit 10% Sm^{3+}	428	79	0,155	0,085
$\text{Ce}(\text{Im})_3/\text{ImH}$ mit 20% Sm^{3+}	432	59	0,152	0,090
$\text{Ce}(\text{Im})_3/\text{ImH}$ 30% Sm^{3+}	431	65	0,158	0,101
$\text{Ce}(\text{Im})_3/\text{ImH}$ mit 50% Sm^{3+}	432	73	0,154	0,104
$\text{Ce}(\text{Im})_3/\text{ImH}$ 80% Sm^{3+}	431	88	0,162	0,095
$\text{Ce}(\text{Im})_3/\text{ImH}$ 90% Sm^{3+}	427	79	0,178	0,095
${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ 95% Sm^{3+}	421	97	0,176	0,096
${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (13)	599	—	0,373	0,326

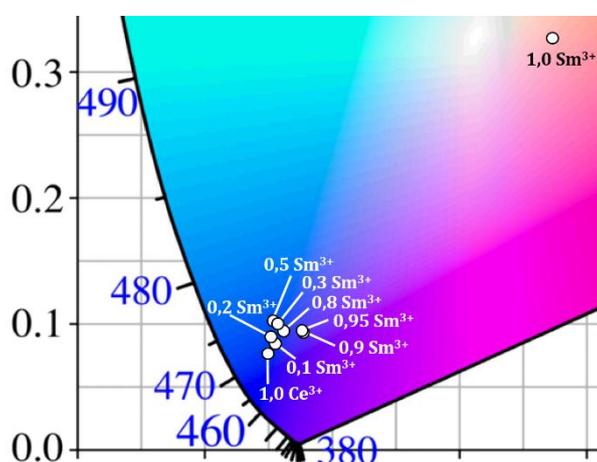


Abb. 3.3-83: Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den Farbpunkten der Ce/Sm-Imidazolate wie ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (4), $\lambda_{\text{Exc.}} = 363$ nm. Für ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$, (13) $\lambda_{\text{Exc.}} = 289$ nm.

3.4 Neue Benzimidazolate als Imidazolat-Derivate der Erdalkali- und Lanthanidmetalle

Ziel des nachfolgenden Kapitels war eine Übertragung der Synthesestrategie der solvensfreien Schmelzsynthese der bereits bekannten Imidazolat-Koordinationspolymere und MOFs von K. Müller-Buschbaum, A. Zurawski und J.-C. Rybak^[97-99, 101, 107, 109-110] auf den Liganden 1H-Benzimidazol und die unedlen Erdalkalimetalle (Mg, Ca, Sr und Ba) sowie auf Lanthanidmetalle. Triebkraft dieser Reaktionen ist erneut die Oxidation des unedlen Metalls sowie die Wasserstoff-Entwicklung während der Reaktion.^[104] Die Ergebnisse der Untersuchungen sind

im Folgenden kurz zusammengefasst und werden in den folgenden Unterkapiteln ausführlicher besprochen.

Durch die Reaktion der elementaren Metalle Mg, Ca, Sr, Ba und Eu mit dem geschmolzenen 1*H*-Benzimidazol konnten bei Temperaturen > 200°C sowohl die monomeren Komplexe $[M(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ mit $M = \text{Ca}$ (**18**), Sr (**19**) und Eu (**20**) als auch die zweidimensionalen Netzwerke ${}^2_{\infty}[\text{EA}(\text{BIm})_2]$, mit EA = Mg (**17**), Ba (**21**) und ebenso das zweidimensionale Koordinationspolymer ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_2]$ (**22**) synthetisiert und charakterisiert werden. In Abbildung 3.4-1 werden die neuen Benzimidazolate der jeweiligen Metalle dargestellt.

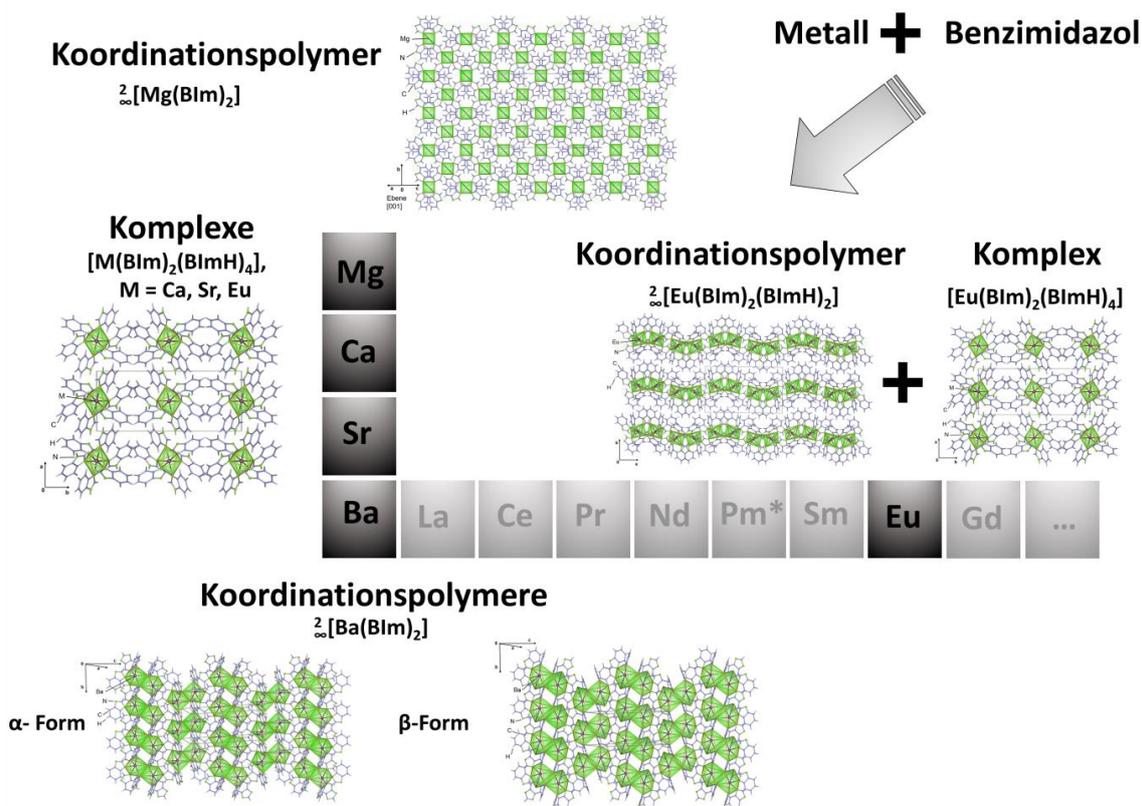


Abb. 3.4-1: Übersicht der erhaltenen Benzimidazolat-Verbindungen aus der Umsetzung von unedlen Metallen (Mg, Ca, Sr, Ba und Eu) mit 1*H*-Benzimidazol.

Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf der chemischen und strukturellen Charakterisierung sowie der Untersuchung der thermischen sowie spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **17 - 22**. Die monomeren Komplexe $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ mit $M = \text{Ca}$ (**18**) und Eu (**20**) konnten mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Unter Verwendung des Strukturmodells von **20** gelang eine erfolgreiche Rietveld-Verfeinerung für die Struktur des Sr-haltigen Komplexes $[\text{Sr}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ (**19**) ausgehend von Pulverdiffraktometriedaten. Aufgrund der nahezu identischen Normalpotentiale ($\text{Sr}/\text{Sr}^{2+} : -2,90 \text{ V}$ und $\text{Eu}/\text{Eu}^{2+} : -2,81 \text{ V}$)^[172]

und Ionenradien in der zweiwertigen Valenz (Sr^{2+} : 118 pm und Eu^{2+} : 117 pm bei CN 6)^[180] war ein ähnliches chemisches und strukturelles Verhalten zu vermuten und konnte somit auch bestätigt werden.

Die Strukturen der zweidimensionalen Netzwerke $\infty^2[\text{EA}(\text{BIm})_2]$, mit EA = Mg (**17**), Ba (**21**), und $\infty^2[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_2]$ (**22**) wurden ebenfalls durch Einkristallstrukturanalysen bestimmt. Zudem konnten im Fall von $\infty^2[\text{Ba}(\text{BIm})_2]$ (**21**) zwei Polymorphe dieses Koordinationspolymers gefunden werden, die neben fünf σ -N-Ba-Bindungen auch eine η -Koordination des Phenylrings der anionischen Benzimidazolatlanker aufweisen. Der Unterschied der Polymorphe besteht hierbei in einer unterschiedlichen Haptizität des Phenylrings: In der als **α -Form** bezeichneten Variante von **21** liegt eine η^6 -Koordination vor, in der als **β -Form** bezeichneten eine η^3 -Koordination des Phenylrings. Die η -Koordination sorgt in beiden Formen für die sterische Absättigung der Ba-Atome. Ähnliches Verhalten konnte in Ba-haltigen Netzwerkstrukturen bereits durch eine η^5 -Koordination des Imidazolatlankers in dem eindimensionalen Strang $\infty^1[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ ^[99] sowie im dreidimensionalen Koordinationspolymer $\infty^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ ^[98] beobachtet werden.

Obwohl Mg und das schwerere Homologe Ba mit 1*H*-Benzimidazol die polymeren Strukturen $\infty^2[\text{EA}(\text{BIm})_2]$, mit EA = Mg (**17**) und Ba (**21**), ausbilden, konnten für die Umsetzung von Ca und Sr mit 1*H*-Benzimidazol keine polymeren Strukturen beobachtet werden. Die thermischen Untersuchungen lassen jedoch den Schluss zu, dass die polymeren Strukturen als Hochtemperaturphasen der monomeren Komplexe vorliegen können, jedoch nicht als Einkristalle oder hinreichend kristallin zu erhalten waren. Im Gegensatz dazu waren von Mg und Ba keine Komplexstrukturen zu beobachten.

Eine Übertragung der Synthesestrategie auf die Lanthanidmetalle und eine anschließende Aufklärung der erhaltenen Substanzen gelang nur im Fall von Eu. Hier konnten, wie bereits erwähnt, der monomere Komplex $[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ (**20**) sowie ein zweidimensionales Netzwerk $\infty^2[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_2]$ (**22**) charakterisiert werden. Im Gegensatz zu dem intensiv grün lumineszierenden Imidazolatl-Netzwerk $\infty^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ ^[97] wiesen die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, homoleptischen, Eu-haltigen Verbindungen $[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ (**20**) und $\infty^2[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_2]$ (**22**) keine lumineszierenden Eigenschaften auf.

Die Umsetzungen der übrigen Lanthanidmetalle mit 1*H*-Benzimidazol führten zu mikrokristallinen Verbindungen, die zwar mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht werden konnten, deren strukturelle Charakterisierung jedoch nicht gelang. Ferner zeigten

die erhaltenen Bulkmaterialien der Umsetzungen von 1*H*-Benzimidazol mit den jeweiligen Lanthanidmetallen teilweise die typischen intrinsischen Lumineszenzeigenschaften. Eine Übertragung der solvensfreien Schmelzsynthese auf das System Erdalkali-/ und eingeschränkt für Lanthanidmetalle und 1*H*-Benzimidazol war somit erfolgreich.

3.4.1 Strukturelle Charakterisierung von $\infty[\text{Mg}(\text{Blm})_2]$

Durch Einkristallstrukturanalyse konnte das zweidimensionale Netzwerk $\infty[\text{Mg}(\text{Blm})_2]$ (**17**) charakterisiert werden. Dafür wurde ein transparent-farbloser, blockförmiger Kristall (0,31*0,12*0,08 mm³) mittels eines Smart Apex II CCD Diffraktometers bei 100 K gemessen. Ausgewählte Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 3.4-1 angegeben, die ermittelten interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.4-2 aufgelistet.

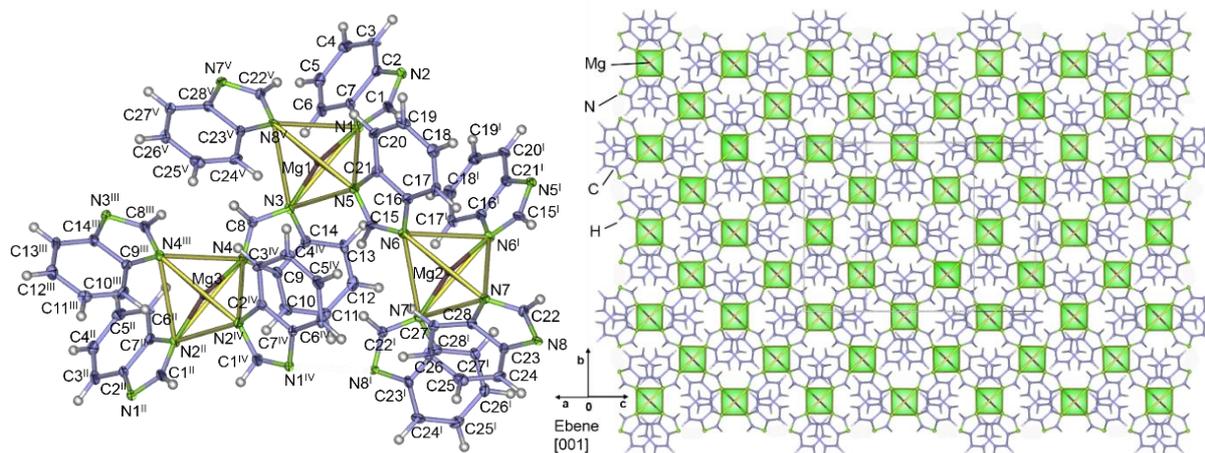


Abb. 3.4-2: Erweiterte Koordinationsphäre um die Mg-Positionen des zweidimensionalen Koordinationspolymers $\infty[\text{Mg}(\text{Blm})_2]$ (**17**) mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome; auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet (links). Kristallstruktur entlang der *b*-Achse als Polyederdarstellung (rechts). Symmetrieeoperationen: ⁱ $-x, y, \frac{3}{2}-z$, ⁱⁱ $\frac{1}{2}+x, y-\frac{1}{2}, z$, ⁱⁱⁱ $1-x, y, \frac{3}{2}-z$, ^{iv} $\frac{1}{2}-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z$, ^v $\frac{1}{2}+x, y+\frac{1}{2}, z$.

Das zweidimensionale Koordinationspolymer $\infty[\text{Mg}(\text{Blm})_2]$ (**17**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c*. Die drei kristallographisch unabhängigen Mg-Atome sind leicht verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben, wobei jedes Blm⁻ zu einem weiteren Mg-Atom in einem 1*kN*¹:2*kN*³-Modus verbrückt (siehe Abb. 3.4-2, links). Die Mg-Kationen weisen insgesamt eine zweiwertige Valenz auf. Die einzelnen Mg(Blm)₄-Tetraeder sind über die Blm-Anionen miteinander verknüpft und bilden eine zweidimensio-

nale Schichtstruktur entlang der *b*-Achse aus (Abb. 3.4-2, rechts), die ebenso als 4,4-Netz beschrieben werden kann.

Tab. 3.4-1: Ausgewählte kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von ${}^2_{\infty}[\text{Mg}(\text{Blm})_2]$ (**17**).

Summenformel	$\text{MgC}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	517,14
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Gitterparameter / pm	a = 1644,2(3) b = 1645,4(2) c = 1951,4(3)
Winkel / °	$\beta = 107,835(5)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	5025,6(13)
Z	8
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,367
μ / cm^{-1}	13,1
F(000)	2144
Messtemperatur / K	100
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- K_{α} ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$)
Messbereich / °	$3,6 \leq 2\theta \leq 52,74$
Gemessene Reflexe	28089
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int} (alle)	5154; 0,1254
Verfeinerte Parameter	345
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0,0869
R_1 (alle) ^a	0,1593
wR_2 (alle) ^b	0,2762
S	1,039
Max. / Min. Restelektronendichte ($e^- / 10^6 \text{ pm}$)	1,098 / -0,374

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum |F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w F_0^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_0^4]^{1/2}$.

Die Mg-N-Abstände liegen in ${}^2_{\infty}[\text{Mg}(\text{Blm})_2]$ (**17**) in einem Bereich von 203,7(2) bis 205,0(4) pm und sind damit in gutem Einklang mit dem bereits bekannten Imidazol-Strang ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$, der eine reine N-Koordination durch die monocyclischen Liganden ImH bzw. Im^- aufweist.^[99] Ferner stimmen diese weitestgehend mit denen in dem kationischen Komplex $[\text{Mg}(\text{L}^1)(\text{MeOH})]^{2+}$,^[196] mit $\text{L}^1 = \text{N,N}'\text{-bis}(\text{benzimidazol-2-yl-methyl})\text{-1,7-diaza-12-Krone-4}$, überein. Hier sind die Mg-N-Atomabstände um ca. 15 pm größer, was durch den

sterischen Anspruch des L¹-Liganden erklärt werden kann. Die N-Mg-N-Tetraeder-Innenwinkel in ∞ [Mg(BIm)₂] (**17**) liegen in einem Bereich von 103,1(3) bis 105,3(3)° und weichen damit leicht von denen eines idealen Tetraeders ab. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden am Bulkmaterial von **17** durchgeführt, um die Phasenreinheit zu überprüfen. Anhand des erhaltenen Pulverdiffraktogramms in Abbildung 3.4-3 ist ersichtlich, dass die Pulverdiffraktogramme des Bulkmaterials und das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramm in den Reflexlagen und –intensitäten übereinstimmen. Somit ist davon auszugehen, dass die aus Einkristallstrukturdaten bestimmte Struktur ein korrektes Modell für ∞ [Mg(BIm)₂] (**17**) darstellt.

Tab. 3.4-2: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel in ∞ [Mg(BIm)₂] (**17**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände / pm		Winkel / °	
Mg1 – N1	205,0(4)	N1 – Mg1 – N3	119,2(2)
Mg1 – N3	203,7(2)	N1 – Mg1 – N5	104,7(2)
Mg1 – N5	204,4(4)	N1 – Mg1 – N8 ^V	104,9(2)
Mg1 – N8 ^V	204,5(5)	N3 – Mg1 – N5	105,2(2)
Mg2 – N6 ^I	204,7(5)	N3 – Mg1 – N8 ^V	105,0(2)
Mg2 – N7	204,2(4)	N5 – Mg1 – N8 ^V	118,7(2)
Mg3 – N2 ^{II}	204,3(9)	N6 – Mg2 – N6 ^I	105,7(3)
Mg3 – N4	204,6(4)	N7 – Mg2 – N6 ^I	103,9(2)
Mg3 – N4 ^{III}	204,6(4)	N7 – Mg2 – N6	119,5(2)
N-C-Bereich	133,0(6) – 140,9(5)	N7 – Mg2 – N7 ^I	105,3(3)
C-C-Bereich	138,3(6) – 140,4(6)	N2 ^{II} – Mg3 – N4 ^{III}	103,7(3)
		N4 – Mg3 – N4 ^{III}	103,1(3)
		N2 ^{II} – Mg3 – N2 ^{IV}	103,7(3)
		N2 ^{IV} – Mg3 – N4	119,5(2)

Symmetrieoperationen: ^I –x, y, ^{III} 1–x, y, ^{II} ½+x, y–½, z, ^{IV} ½–x, y–½, z, ^V ½+x, y, z.

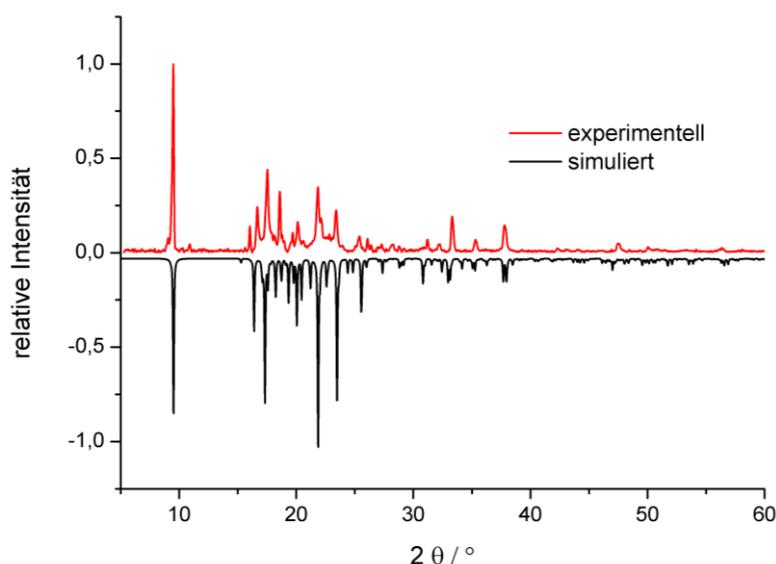


Abb. 3.4-3: Pulverdiffraktogramme des Bulkmaterials von ${}^2_{\infty}[\text{Mg}(\text{BIm})_2]$ (rot) und der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (**17**) (schwarz) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

3.4.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$

Durch Einkristallstrukturanalyse konnten die monomeren Komplexe $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ mit $\text{M} = \text{Ca}$ (**18**) und Eu (**20**) charakterisiert werden. Dafür wurde im Fall von **18** ein transparentfarbloser, blockförmiger Kristall ($0,5 \times 0,5 \times 1,0 \text{ mm}^3$) sowie im Fall von **20** ein transparent-gelber, blockförmiger Kristall ($0,11 \times 0,06 \times 0,04 \text{ mm}^3$) mittels eines Smart Apex I Diffraktometers bei 173 K gemessen. Ausgewählte Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 3.4-3 gegeben, die ermittelten interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.4-4 aufgeführt. Die monomeren Komplexe $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ mit $\text{M} = \text{Ca}$ (**18**) und Eu (**20**) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Metallkationen sind oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben, wobei die Oktaederspitzen jeweils von BIm^- und die Oktaedertaille jeweils von neutralen BImH besetzt sind (Abbildung 3.4-4). Die Metallkationen weisen somit eine zweiwertige Valenz auf.

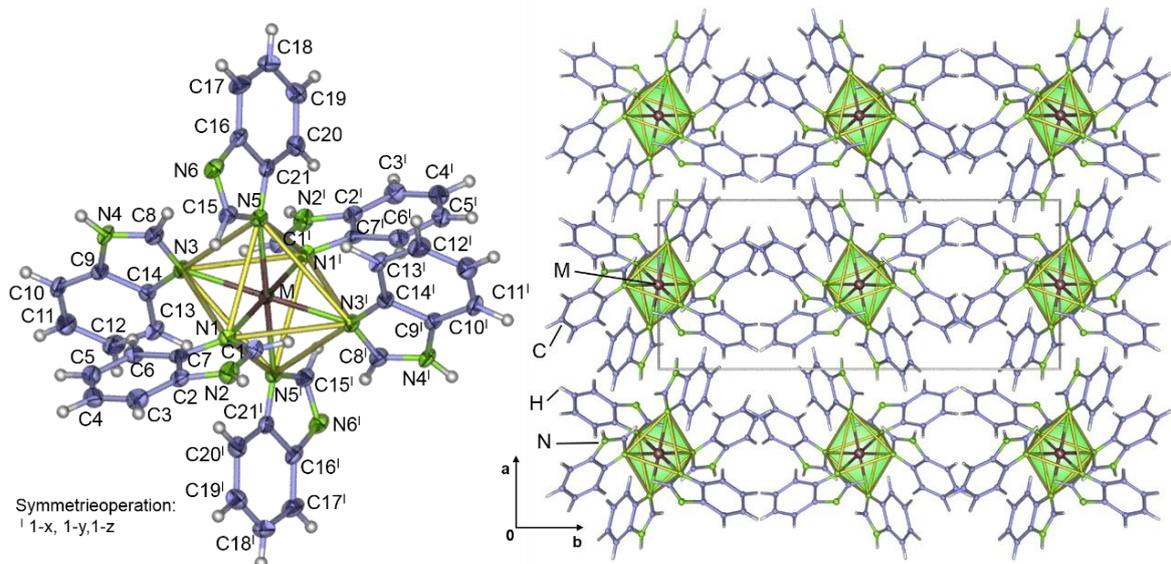


Abb. 3.4-4: Erweiterte Koordinationssphäre der Komplexe $[M(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$, mit $M = \text{Ca}$ (**18**), Sr (**19**), Eu (**20**), (links) mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome, auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet (links). Kristallstruktur der Komplexe als Polyederdarstellung in der ab -Ebene (rechts).

Tab. 3.4-3: Ausgewählte kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalysen von $[M(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$, mit $M = \text{Ca}$ (**18**) und Eu (**20**).

Summenformel	$\text{CaC}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_{12}$	$\text{EuC}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_{12}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	746,89	858,79
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterparameter / pm	$a = 1021,3(2)$ $b = 2264,5(5)$ $c = 874,5(2)$	$a = 1029,7(2)$ $b = 2308,4(5)$ $c = 862,9(2)$
Winkel / °	$\beta = 112,38(3)$	$\beta = 110,4(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	1870,1(7)	1922,8(8)
Z	2	2
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,326	1,4832
μ / cm^{-1}	21,7	16,79
F(000)	780	866
Messtemperatur / K	173	

Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 71,073$ pm)	
	Messbereich / °	$3,6 \leq 2\theta \leq 52,17$
Gemessene Reflexe	15548	11133
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _{int} (alle)	3694; 0,0731	4092; 0,0361
Verfeinerte Parameter	318	317
R ₁ für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0544	0,0350
R ₁ (alle) ^a	0,0898	0,0530
wR ₂ (alle) ^b	0,1088	0,0785
S	1,058	1,0808
Max./Min. Restelektronendichte ($e^- / 10^6$ pm)	0,325 / -0,257	0,9340 / -0,5534

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$ mit F_o = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w F_o^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_o^4]^{1/2}$.

Die Ca-N-Abstände in $[\text{Ca}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**18**) liegen mit 248,8(2) bis 251,2(2) pm im Bereich der Ca-N-Abstände in der monomeren Ca-Verbindung $\text{Ca}[\text{C}_4\text{H}_3\text{N}(2\text{-CH}_2\text{NEt}_2)]_2(\text{THF})_2$.^[197] Die N-Ca-N-Winkel innerhalb der Oktaedertaille in **18** liegen in einem Bereich von 83,87(7) bis 96,13(7)° und weichen von den idealen 90° ab. Ursache hierfür ist der sterische Anspruch der Blm^-/BlmH -Liganden um das Ca-Atom. Die Eu-N-Abstände in $[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**20**) liegen mit 263,2(3) bis 265,5(3) pm im Bereich der Eu-N-Abstände in dem zweidimensionalen Koordinationspolymer $\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, das ebenfalls nur Eu(II)-N-Bindungen aufweist.^[139] Die N-Eu-N-Winkel weichen mit 82,60(9) – 96,67(8)°C ebenso aufgrund des sterischen Anspruches der Blm^-/BlmH -Liganden von den idealen 90° innerhalb der Oktaederfläche ab.

Tab. 3.4-4: Ausgewählte Atomabstände und interatomare Winkel in $[\text{M}(\text{Blm})_2(\text{Blm})_4]$ mit $\text{M} = \text{Ca}$ (**18**) und Eu (**20**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände / pm		Winkel / °	
Ca – N1	248,8(2)	N1 – Ca – N1 ¹	180
Ca – N3	251,2(2)	N1 – Ca – N3	91,26(7)
Ca – N5	250,1(2)	N1 – Ca – N3 ¹	88,74(7)
N-C-Bereich	131,1(3) – 140,3(3)	N1 – Ca – N5	83,87(7)
C-C-Bereich	137,0(4) – 140,0(4)	N3 – Ca – N5 ¹	96,13(7)
Abstände / pm		Winkel / °	
Eu – N1	265,5(3)	N1 – Eu – N1 ¹	180
Eu – N3	263,2(3)	N1 – Eu – N3	96,67(8)
Eu – N5	264,3(3)	N1 – Eu – N3 ¹	83,33(8)
N-C-Bereich	131,3(4) – 139,6(4)	N1 – Eu – N5	90,30(9)
C-C-Bereich	136,8(6) – 140,8(4)	N3 – Eu – N5 ¹	82,60(9)

Symmetrieoperation: ¹ 1-x, 1-y, 1-z.

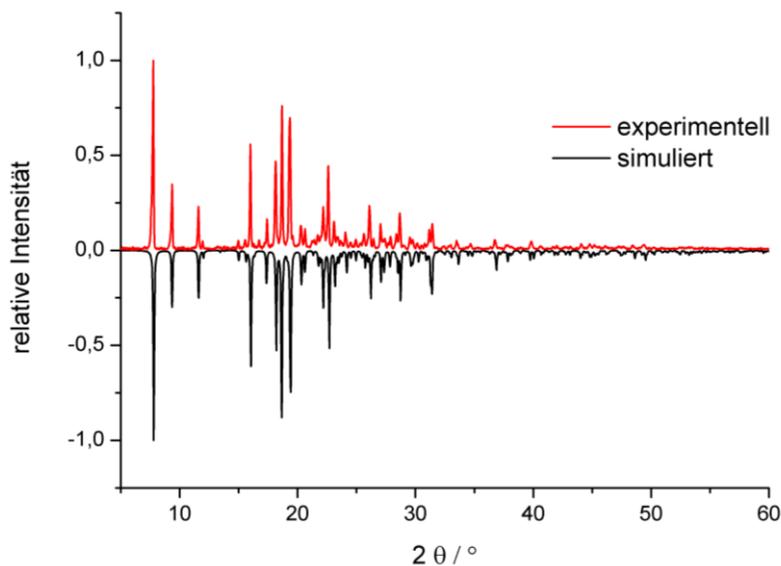


Abb. 3.4-5: Pulverdiffraktogramme des Bulkmaterials von $[\text{Ca}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ (rot) und der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (**18**) (schwarz) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden an den Bulkmaterialien von $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$, mit $\text{M} = \text{Ca}$ (**18**) und Eu (**20**), durchgeführt, um die Phasenreinheit sowie die Identität zu überprüfen. Anhand der Abbildungen 3.4-5 und 3.4-6 ist ersichtlich, dass die Pulverdiffraktogramme des jeweiligen Bulkmaterials und das jeweils aus Einkristallstrukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramm in den Reflexlagen und -intensitäten übereinstimmen. Somit ist davon auszugehen, dass die aus Einkristallstrukturdaten bestimmte Struktur ein korrektes Modell für die isotypen, homoleptischen Komplexe $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ mit $\text{M} = \text{Ca}$ (**18**) und Eu (**20**) darstellt.

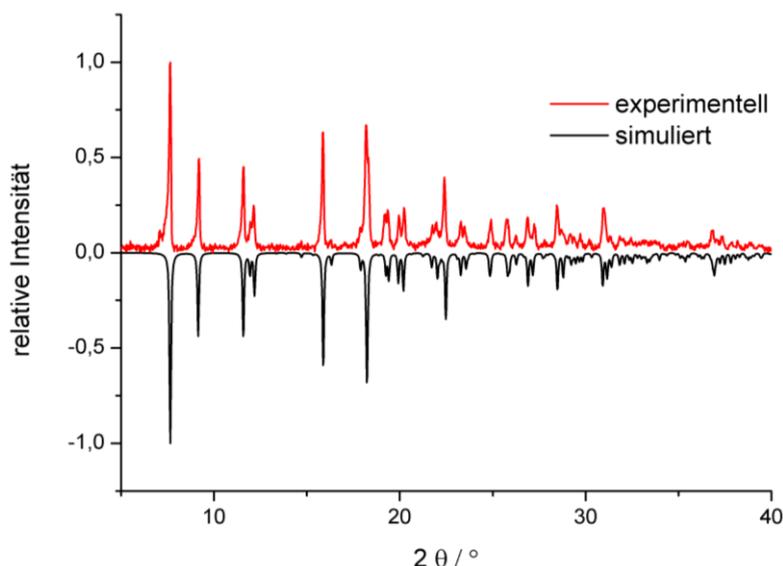


Abb. 3.4-6: Pulverdiffraktogramme des Bulkmaterials von $[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ (rot) und der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (**20**) (schwarz) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

Der Komplex $[\text{Sr}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**19**) wurde mittels pulverdiffraktometrischer Methoden charakterisiert. Ausgehend vom Strukturmodell von $[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**20**) war eine Rietveld-Verfeinerung erfolgreich, es wurde das Programm TOPAS 4.2. Academics^[123] verwendet. Die Charakterisierung des Eu-haltigen Komplexes wurde bereits weiter oben im Text beschrieben. Weitere Informationen zur Strukturlösung und -verfeinerung aus Röntgenpulverdaten sind in Kapitel 2.3.2 gegeben.

Im Rahmen der Rietveld-Verfeinerung von $[\text{Sr}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**19**) wurden die Reflexprofile durch den Fundamentalparameteransatz beschrieben. Die bevorzugte Orientierung der Kristallite wurde mit einer Kugelflächenfunktion 8. Ordnung beschrieben. Die thermischen Auslenkungsparameter der Sr-Atome konnten isotrop verfeinert werden. Die speziellen Atompositionen der Sr-Atome wurden nicht verfeinert. Die Abstände und Winkel innerhalb der Benzimidazol-Anionen (Blm^-) und Benzimidazol-Liganden (BlmH) wurden durch *rigid body constraints* (Beschreibung der Liganden als starre Körper) auf bekannte Werte aus $[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**20**) gesetzt und festgehalten; gerechtfertigt wird dieses Vorgehen durch die sp^2 -Hybridisierung der C- und N-Atome des aromatischen, planaren Heterozyklus und der dadurch resultierenden Winkel. Weitere Informationen zu der Beschreibung und Verwendung von *rigid-body-constraints* befinden sich in Kapitel 2.3.2.

Zur Beschreibung der Struktur war es notwendig für die Sr-N-Abstände eine Einschränkung hinsichtlich des Mindestwertes zu definieren, um physikalisch nicht sinnvolle Werte auszuschließen. Eine Diskussion der Sr-N-Abstände sowie Winkel innerhalb der Struktur ist somit nicht legitim. Die Lageparameter der Benzimidazol-Anionen und Neutralliganden wurden über die Verfeinerung von Position und Orientierung der in *rigid body constraints* zusammengefassten Atomlagen verfeinert.

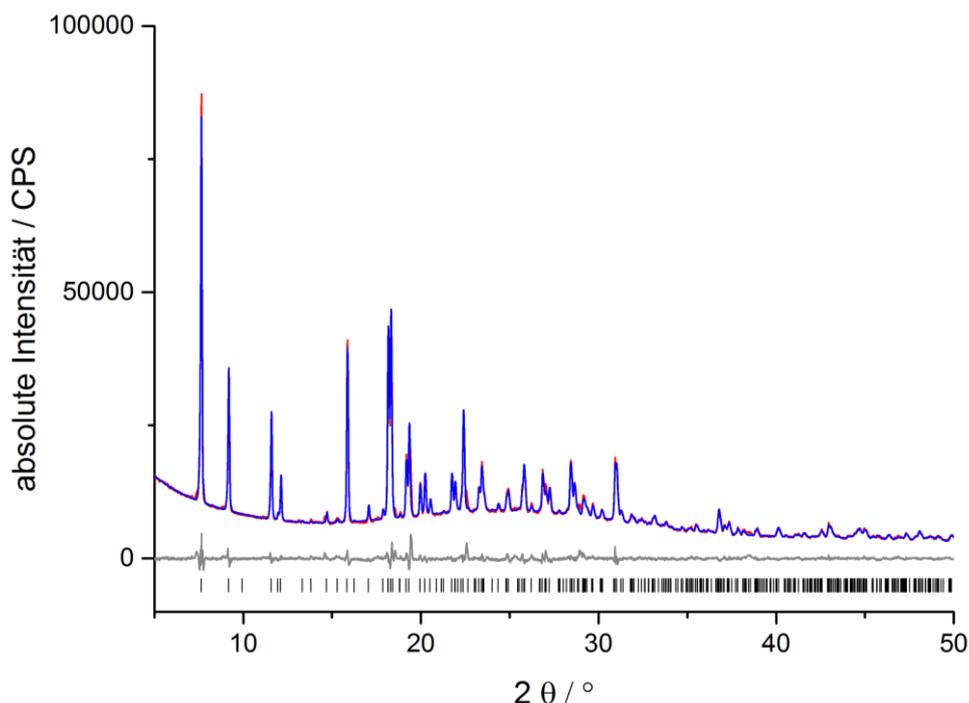


Abb. 3.4-7: Gemessenes (rot) sowie berechnetes Diffraktogramm (blau) von $[\text{Sr}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ (**19**). Der Differenzplot ist in grau, mögliche Reflexpositionen sind in schwarz dargestellt ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

In Abbildung 3.4-7 ist das gemessene Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm inklusive Differenzkurve dargestellt. Die Ergebnisse der Verfeinerung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.4-5 zusammengefasst. Die Verbindung $[\text{Sr}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ (**19**) kristallisiert wie die beiden isotypen Komplexe $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ mit = Ca (**18**) und Eu (**20**) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die isotypen Verbindungen bilden Komplexe, bei denen die Schweratome verzerrt oktaedrisch von jeweils sechs N-Atomen umgeben sind, wobei die Oktaederspitzen jeweils von BIm^- und die Oktaedertaille jeweils von neutralen BImH besetzt sind (vgl. Abbildung 3.4-4). Wie in den bereits beschriebenen monomeren Komplexen weisen die Sr-Kationen in **19** eine zweiwertige Valenz auf. Die Koordinationssphäre des Sr-Atoms sowie ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur sind in Abbildung 3.4-4 gegeben.

Tab. 3.4-5: Ausgewählte kristallographische Daten von $[\text{Sr}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ (**19**).

Summenformel	$\text{SrC}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_{12}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	794,44
Gitterparameter / pm	$a = 1031,77(0)$
	$b = 2316,93(1)$
	$c = 867,44(0)$
Winkel / °	$\beta = 110,9(1)$

Zellvolumen / 10^6 pm^3	1937,2(9)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,36(1)
μ / cm^{-1}	23,2(1)
Z	2
Verwendete Röntgenstrahlung	Cu-K α ($\lambda = 154,060 \text{ pm}$)
Messgerät	Bruker D8 Discover
Geometrie	Transmission
Messbereich / $^\circ$	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Kristallsystem	monoklin, $P2_1/c$
Gemessene Reflexe	345
Gemessene Datenpunkte	4450
Strukturlösung	Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (18) verwendet
Verfeinerung	TOPAS Academic 4.2 ^[123]
Zahl verfeinerter Parameter	76 (12 für Untergrund)
Gütefaktoren	$R_p = 0,024$, $w_{Rp} = 0,037$ $R_{\text{Bragg}} = 1,041$ $\chi^2 = 3,356$ <i>weighted Durbin Watson</i> = 0,264

3.4.3 Strukturelle Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$

Durch Einkristallstrukturanalyse konnten die zweidimensionalen, isokonstitutionellen Koordinationspolymere α - ${}^2_{\infty}[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 α**) und β - ${}^2_{\infty}[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 β**) charakterisiert werden. Dafür wurde jeweils ein transparent-farbloser plättchenförmiger Kristall (α -Form: $0,17 \cdot 0,01 \cdot 0,07 \text{ mm}^3$, β -Form: $0,36 \cdot 0,1 \cdot 0,03 \text{ mm}^3$) mittels eines Smart Apex I Diffraktometers bei 173 K gemessen. Ausgewählte Daten der Einkristallstrukturanalysen sind in Tabelle 3.4-6 gegeben, die ermittelten interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.4-7 gegeben. Beide Koordinationspolymere, α - ${}^2_{\infty}[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 α**) und β - ${}^2_{\infty}[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 β**), kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ba-Atome weisen - unter der Annahme, dass zwei π -Elektronen als ein Koordinationspartner gezählt werden - in der α -Form eine Koordinationszahl von sieben auf, in der β -Form beträgt die Koordinationszahl acht. Die Ba-Atome sind von fünf Stickstoffatomen umgeben, die aus jeweils fünf Blm-Liganden stammen. Vier dieser Blm^- verbrücken insgesamt drei Ba-Atome in einem μ_3 - $1\kappa\text{N}^1:2\kappa\text{N}^1:3\kappa\text{N}^3$ -Modus^[198-199] (siehe Abbildung 3.4-9). Das fünfte Blm^- verbrückt zwei Ba-Atome über seine

zwei N-Atome und ein weiteres über eine η^3 - bzw. η^6 -Koordination des Phenylrings des Benzimidazols.

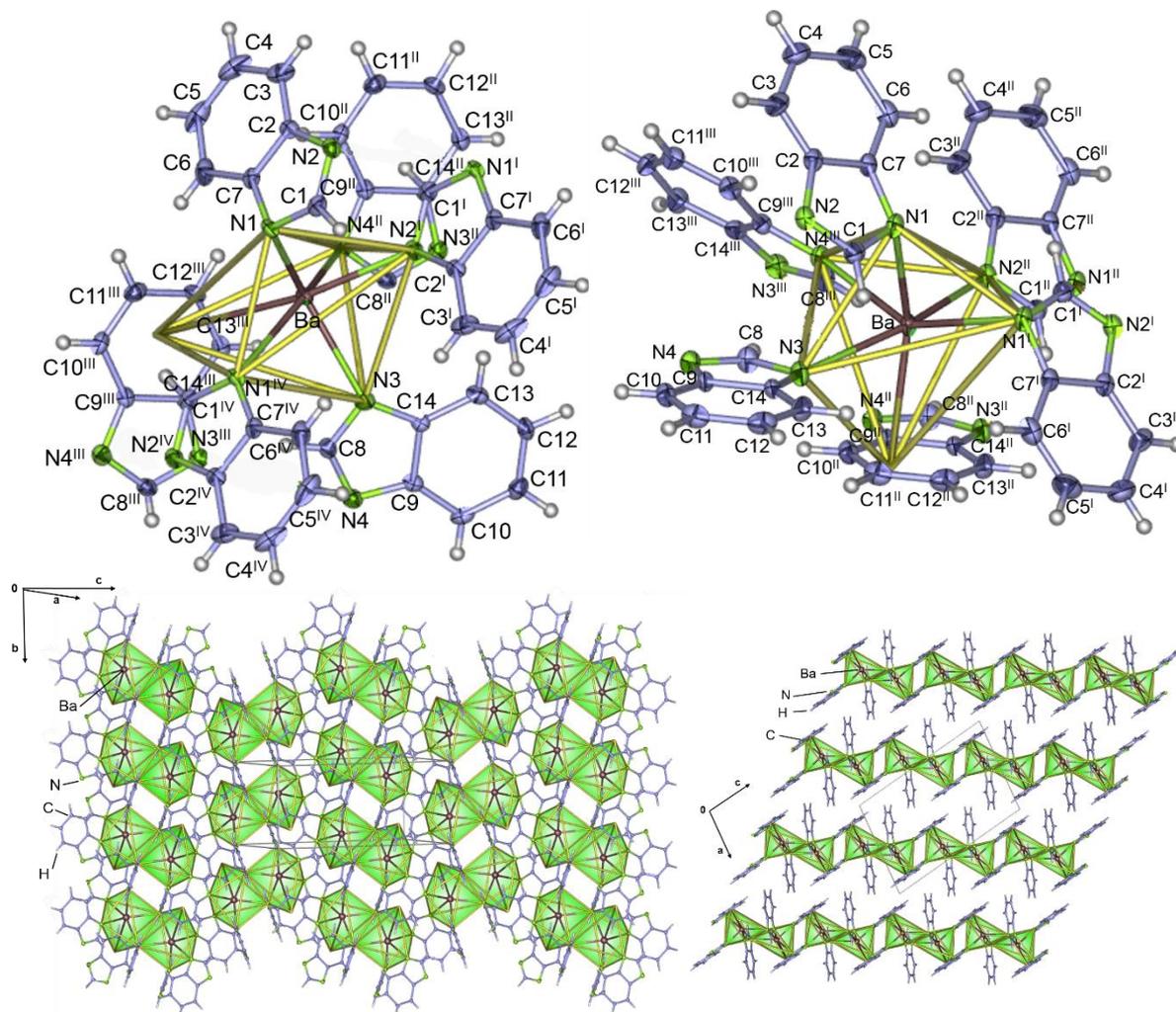


Abb. 3.4-8: Die erweiterte Koordinationssphäre der Ba^{2+} -Ionen in $\alpha\text{-}\infty[\text{Ba}(\text{BIm})_2]$ (**21a**, oben links) und $\beta\text{-}\infty[\text{Ba}(\text{BIm})_2]$, (**21b**, oben rechts) mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome, auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. [(Symmetrieoperationen: $^I 1-x, 1-y, 2-z$ (α -Form); Symmetrieoperationen: $^I 1-x, 1-y, -z$, $^{II} x, y-1, z$, $^{III} 3/2-x, y-1/2, 1/2-z$; $^I -x, 1-y, -z$, $^{II} 1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$, $^{III} 1/2-x, y-1/2, 3/2-z$, $^{IV} -x, -y, 1-z$ (β -Form)]. Darstellung der Kristallstruktur von $\alpha\text{-}\infty[\text{Ba}(\text{BIm})_2]$ als Polyederdarstellung entlang der c -Achse (unten links) und entlang der b -Achse (unten, rechts).

Die beiden Polymorphe unterscheiden sich lediglich in ihrer unterschiedlichen Haptizität (siehe Abbildung 3.4-9). In der α -Form liegt eine η^6 -Koordination des Phenylrings vor und der fünfte anionische Ligand verbrückt somit in einem $\mu^3\text{-}3(3a,4-7,7a-\eta)\text{-}2\kappa\text{N}^1\text{:}1\kappa\text{N}^3$ -Modus^[198-199] (Abbildung 3.4-9); in der β -Form dagegen liegt eine η^3 -Koordination des Phenylrings vor und somit ein $\mu^3\text{-}3(4-6-\eta)\text{-}2\kappa\text{N}^1\text{:}1\kappa\text{N}^3$ Verbrückungsmodus^[198-199] des fünften Liganden (Abbildung

3.4-9). Diese Verbrückung ähnelt einer η^3 -Koordination eines allylischen Liganden, wie sie in $K(\text{thf})\text{Ba}_2[(1,3\text{-}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)]_5$ gefunden wurde.^[200]

Tab. 3.4-6: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalysen von $\alpha\text{-}\infty[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 α**) und $\beta\text{-}\infty[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 β**).

Summenformel	BaC ₁₄ H ₁₀ N ₄ , α -Form	BaC ₁₄ H ₁₀ N ₄ , β -Form
Molmasse / g* mol^{-1}	371,60	371,60
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterparameter / pm	a = 1113,9(2) b = 703,10(14) c = 1679,0(3)	a = 1087,2(2) b = 667,25(13) c = 1851,8(4)
Winkel / °	β = 100,97(3)	β = 105,89(3)
Zellvolumen / 10^6 pm^3	1291,0(5)	1292,0(5)
Z	4	4
Dichte (berechnet) / g * cm^{-3}	1,912	1,910
μ / cm^{-1}	30,66	30,64
F(000)	712	712
Messtemperatur / K	173	
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α (λ = 71,073 pm)	
Messbereich / °	$5 \leq 2\theta \leq 54,1$	$5 \leq 2\theta \leq 54,2$
Gemessene Reflexe	18503	13828
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{\text{int}}(\text{alle})$	2836; 0,0371	2826; 0,0483
Verfeinerte Parameter	212	212
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)^a$	0,0354	0,0386
R_1 (alle) ^a	0,0366	0,0434
wR_2 (alle) ^b	0,0715	0,0879
S	1,448	1,349
Max. / Min. Restelektronendichte (e^- / 10^6 pm^3)	0,947 / -0,898	1,535 / -0,935

^a $R_1 = \sum[|F_0| - |F_c|] / \sum|F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w F_0^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_0^4]^{1/2}$.

Die sterische Absättigung der Ba-Atome erfolgt in beiden Polymorphen durch die jeweilige η -Koordination eines weiteren Anions, das wiederum durch eine weitere σ -Ba-N-Bindung an ein anderes Ba-Zentrum koordiniert. Für die Ba-Atome in beiden Polymorphen ergibt sich so

eine stark verzerrte Koordination, die entfernt an einen Oktaeder erinnert (Abbildung 3.4-8, oben).

Tab. 3.4-7: Ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen von $\alpha\text{-}^2[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 α**) und $\beta\text{-}^2[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 β**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

$\alpha\text{-}^2[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ 21			
Abstände / pm		Winkel / °	
Ba – N1	289,3(4)	N1 – Ba – N1 ^{IV}	74,23(12)
Ba – N1 ^{IV}	286,3(4)	N1 – Ba – N2 ^I	121,97(11)
Ba – N2 ^I	275,3(4)	N1 – Ba – N3	136,64(11)
Ba – N3	272,8(4)	N1 – Ba – N4 ^{II}	125,95(11)
Ba – N4 ^{III}	278,7(4)	N1 ^{IV} – Ba – N3	80,04(11)
Ba-Centroid	403,6	N1 ^{IV} – Ba – N2 ^I	78,13(10)
N-C-Bereich	133,4(6) – 139,5(6)	N2 ^I – Ba – N4 ^{II}	82,30(12)
C-C-Bereich	137,3(7) – 142,1(6)		
$\beta\text{-}^2[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (21β)			
Abstände / pm		Winkel / °	
Ba – N1	287,5(4)	N1 – Ba – N1 ^I	70,51(13)
Ba – N1 ^I	289,2(4)	N1 – Ba – N2 ^{II}	106,89(12)
Ba – N2 ^{II}	281,6(4)	N1 – Ba – N3	81,38(12)
Ba – N3	283,0(4)	N1 – Ba – N4 ^{III}	86,52(11)
Ba – N4 ^{III}	278,5(4)	N1 ^{IV} – Ba – N3	113,95(12)
Ba-Centroid	327,7	N1 ^{IV} – Ba – N2 ^I	84,57(11)
N-C-Bereich	133,6(6) – 140,0(6)	N2 ^I – Ba – N4 ^{II}	78,62(11)
C-C-Bereich	137,8(9) – 141,5(6)		

Symmetrieoperationen (α -Form): ^I 1-x, 1-y, 2-z; Symmetrieoperationen (β -Form): ^I 1-x, 1-y, -z, ^{II} x, y-1, z, ^{III} ³/₂-x, y-¹/₂, ¹/₂-z; ^I -x, 1-y, -z, ^{II} ¹/₂-x, ¹/₂+y, ³/₂-z, ^{III} ¹/₂-x, y-¹/₂, ³/₂-z, ^{IV} -x, -y, 1-z.

Insgesamt weisen die Ba-Atome in beiden Polymorphen $\alpha\text{-}^2[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 α**) und $\beta\text{-}^2[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 β**) eine zweiwertige Valenz auf. Eine Kantenverknüpfung dieser stark verzerrten Koordinationspolyeder führt in beiden Polymorphen zu zick-zack-artigen Schichten entlang der *b*-Achse (Abbildung 3.4-8, rechts unten). Die zweidimensionale Schichtstruktur beide Polymorphe von **21** (Abbildung 3.4-8, links unten) kann durch eine [3⁶,4⁶,5³]-Topologie [201] beschrieben werden.

Der Ba-Centroid-Abstand in **21 β** weist 327,7 pm auf und ist in Einklang mit der η^3 -allylischen Koordination in $\text{K}(\text{thf})\text{Ba}_2[[1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]]_5$, in dem der Ba-Centroid-Abstand 304,6 pm beträgt.^[200]

Zudem wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Bulkmaterial aus der Umsetzung von elementarem Ba mit 1*H*-Benzimidazol durchgeführt, um die Phasenreinheit zu überprüfen und zu klären, ob beide Polymorphe α - ${}^2_\infty[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 α**) und β - ${}^2_\infty[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 β**) im Bulkmaterial auftreten. Anhand von Abbildung 3.4-10 ist erkennbar, dass das erhaltene Pulverdiffraktogramm des Bulkmaterials und das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramm von α - ${}^2_\infty[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 α**) in den Reflexlagen und -intensitäten übereinstimmen.

Das andere Polymorph β - ${}^2_\infty[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 β**) tritt nur in Form von Einzelkristallen auf, die mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen nicht im Bulkmaterial der Umsetzung von elementarem Ba mit 1*H*-Benzimidazol identifiziert werden konnten.

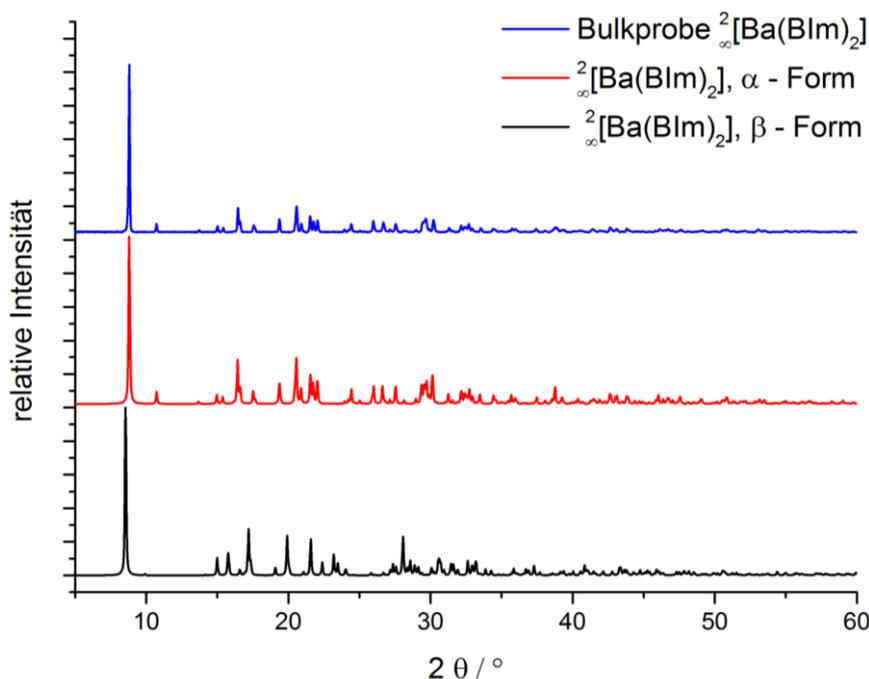


Abb. 3.4-10: Pulverdiffraktogramme des Bulkmaterials von ${}^2_\infty[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (blau) und der Simulationen aus den Einkristallstrukturdaten der beiden Polymorphen (α -Form, **21 α** , rot und β -Form, **21 β** , schwarz) ($\text{Cu-K}_\alpha = 154,06$ pm).

3.4.4 Strukturelle Charakterisierung von ${}^2_\infty[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$

Durch Einkristallstrukturanalyse konnte das zweidimensionale Koordinationspolymer ${}^2_\infty[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**) charakterisiert werden. Dafür wurde ein transparent-gelber, block-

förmiger Kristall ($0,04 \times 0,07 \times 0,22 \text{ mm}^3$) mittels eines Smart Apex I Diffraktometers bei 173 K gemessen. Ausgewählte Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 3.4-8 gegeben, die ermittelten interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.4-9 gegeben. Das Netzwerk $\infty[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Eu-Atome sind oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben, wobei die Oktaederspitzen jeweils von zwei neutralen BlmH-Molekülen und die Oktaedertaille von vier anionischen Blm^- besetzt sind (siehe Abb. 3.4-11). Die Eu-Atome weisen somit eine zweiwertige Valenz auf. Die Anionen sind dabei $1\kappa\text{N}^1:2\kappa\text{N}^3$ -verbrückend zwischen den Schweratomen angeordnet. Dadurch resultiert eine zweidimensionale Schichtstruktur, die aus eckenverknüpften Sechsringen (6,6-Netz) besteht (siehe Abb. 3.4-11).

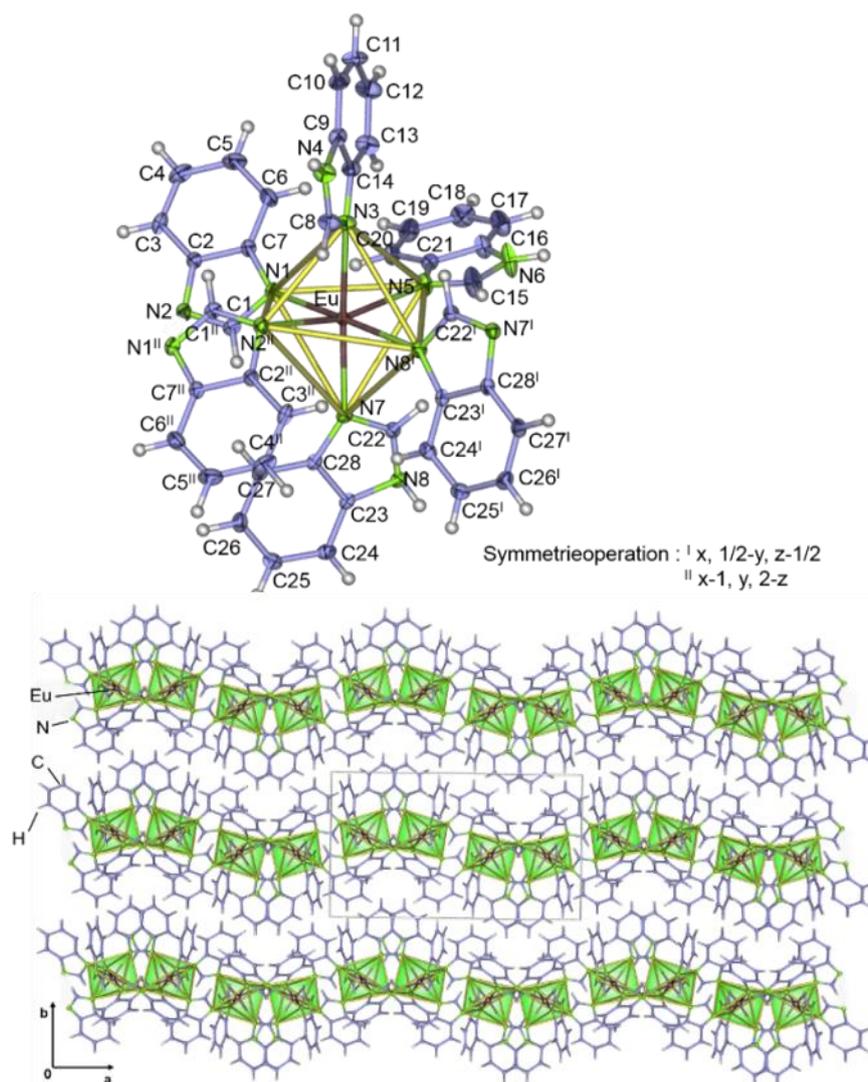


Abb. 3.4-11: Erweiterte Koordinationsphäre der Eu-Atome im zweidimensionalen Koordinationspolymer $\infty[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**) mit einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome (oben); auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Kristallstruktur von **22** als Polyederdarstellung in der *ab*-Ebene (unten).

Tab. 3.4-8: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**).

Summenformel	$\text{EuC}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_8$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	622,49
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter / pm	a = 1251,6(3) b = 2063,8(4) c = 974,9(2)
Winkel / °	$\beta = 98,13(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	2492,9(9)
Z	4
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,659
μ / cm^{-1}	25,50
F(000)	1236
Messtemperatur / K	171
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- K_{α} ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$)
Messbereich / °	$3,3 \leq 2\theta \leq 54$
Gemessene Reflexe	43906
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{\text{int}}(\text{alle})$	5473; 0,0410
Verfeinerte Parameter	334
R_1 für Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ^a	0,0338
R_1 (alle)	0,0376
wR_2 (alle)	0,0708
S	1,322
Max. / Min. Restelektronendichte ($e^- / 10^6 \text{ pm}$)	0,978 / -1,289

^a $R_1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum |F_0|$ mit F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor; ^b $wR_2 = [\sum w F_0^2 - F_c^2]^2 / \sum w [F_0^4]^{1/2}$.

Die Eu-N-Abstände liegen in ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**) in einem Bereich von 261,3(3) bis 269,54(2) pm (siehe Tabelle 3.4-9) und sind damit einem Bereich für Koordinationsverbindungen mit divalentem Europium wie dem dreidimensionalen Netzwerk ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ (244(3) bis 281(3) pm) zuzuordnen, wobei dieses Netzwerk eine gemischte Valenz von $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ aufweist und die längeren Abstände von Eu^{2+} , die kürzeren von Eu^{3+} stammen.^[202] Da im Rahmen dieser Arbeit der Ligand 1H-Benzimidazol (BlmH) verwendet wurde, welcher durch den zusätzlichen Phenylring als Erweiterung des 1H-Imidazol (ImH) gesehen werden kann, können hier noch einmal die Arbeiten von *Zurawski* zum Vergleich herangezogen wer-

den. Mit dem monocyclischen Liganden ImH konnte bereits das zweidimensionale Netzwerk ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]^{[97]}$ dargestellt werden, das die gleiche Konstitution wie das hier synthetisierte Netzwerk ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**) aufweist. Die Eu-N-Atomabstände liegen in ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ in einem Bereich von 258,0(2) bis 265,(2) pm^[139] und damit im Bereich von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**).

$[\text{Eu}(\text{C}_{21}\text{N}_5\text{H}_{17})_3]^{3+}$ ist ein Beispiel mit Eu in einer dreiwertigen Valenz, wobei die Eu-N-Abstände in diesem Komplex in einem Bereich von 243 bis 260 pm liegen. Die im Gegensatz dazu längeren Atomabstände (bis auf Eu-N7) sind in **22** ein weiterer Beleg für die zweiwertige Oxidationsstufe des Eu-Kations in **22**.

Die kürzeren Abstände (Eu-N1: 265,0(3) pm), Eu-N2^I:263,48(2), Eu-N8^{II}: 263,8(3) pm) und längeren Abstände (Eu-N5: 268,0(3) pm) zu den anionischen Liganden innerhalb der Oktaedertaille sowie die unterschiedlichen Abständen zu den beiden Oktaederspitzen (Eu-N3: 269,54(2) pm, Eu-N7: 261,6(3) pm) bewirken eine Verzerrung des Koordinationspolyeders in ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**) im Vergleich zum idealen Oktaeder (vgl. dazu Abbildung 3.4-11). Daher weicht der Bindungswinkel im Koordinationspolymer **22** zwischen den beiden Oktaederspitzen (N7 – Eu – N3) mit 173,77(7)° vom idealen Winkel 180° ab. Innerhalb der Oktaederfläche weichen die Winkel mit 87,30(8)° bis 97,65(8)° ebenfalls von den idealen 90° ab.

Tab. 3.4-9: Ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände / pm		Winkel / °	
Eu - N1	265,0(3)	N1 - Eu - N5	91,03(1)
Eu - N2 ^I	263,48(2)	N1 - Eu - N3	96,96(8)
Eu - N3	269,54(2)	N2 - Eu - N8	97,65(8)
Eu - N5	268,0(3)	N2 - Eu - N1	87,30(8)
Eu - N7	261,6(3)	N2 - Eu - N5	165,57(8)
Eu - N8 ^{II}	263,8(3)	N2 - Eu - N3	77,98(5)
		N5 - Eu - N3	88,01(8)
C - N (Bereich)	131,0(5) bis 140,3(5)	N7 - Eu - N2	100,28(8)
C - C (Bereich)	137,4(6) bis 141,3(5)	N7 - Eu - N8	87,11(9)
		N7 - Eu - N1	88,91(9)
		N7 - Eu - N5	94,01(1)
		N7 - Eu - N3	173,77(7)
		N8 - Eu - N1	174,13(9)
		N8 - Eu - N5	84,95(1)
		N8 - Eu - N3	87,20(7)

Symmetrieeoperationen: ^I x, 0,5–y, z–0,5; ^{II} 1–x, y, 2–z.

Mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen wurde das Bulkmaterial von **22** auf Phasenreinheit und Identität untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.4-12 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Pulverdiffraktogramm des Bulkmaterials und das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramm in den Reflexlagen und -intensitäten übereinstimmen. Somit ist die aus Einkristallstrukturdaten bestimmte Struktur ein korrektes Modell für ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**).

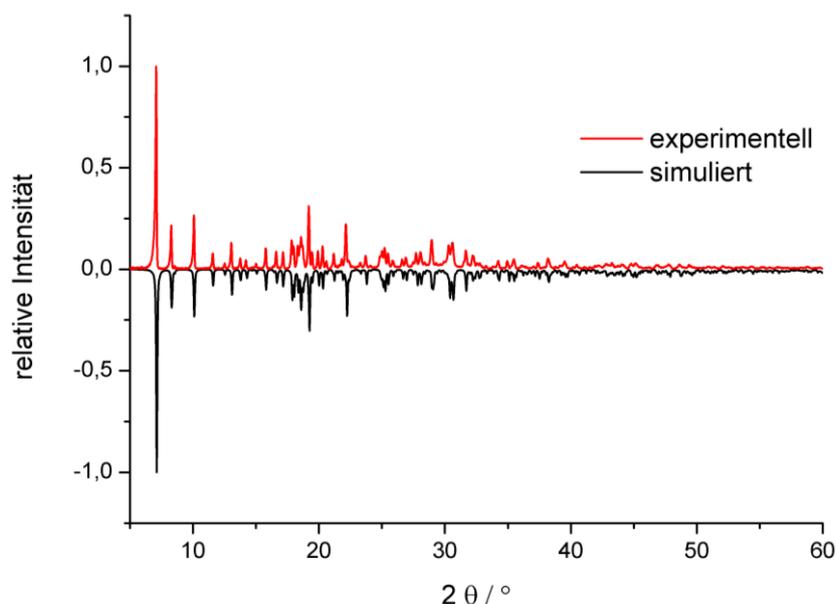


Abb. 3.4-12: Pulverdiffraktogramme des Bulkmaterials von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (rot) und der Simulation aus Einkristallstrukturdaten (**22**) (schwarz) ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

3.4.5 Versuche zur Darstellung von Benzimidazolen mit anderen Lanthaniden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch diverse Experimente die Umsetzung der Lanthanidmetalle mit dem Liganden 1*H*-Benzimidazol (BlmH) weiter untersucht. Mit Ausnahme der Umsetzung von Europium mit 1*H*-Benzimidazol konnten lediglich mikrokristalline Bulksubstanzen erhalten werden. Für die Verbindungen des Europiums mit 1*H*-Benzimidazol sei der Leser auf die vorangegangenen Kapitel verwiesen. In Anhang 1 befindet sich eine Auswahl der Experimentparameter zu den Versuchen zur Darstellung von Benzimidazolen mit anderen Lanthaniden, jedoch konnten keine Einkristalle geeigneter Größe erhalten werden. Bei solvensassistierten Synthesen erfolgte trotz hoher Temperaturen keine Reaktion. Metalle und 1*H*-Benzimidazol lagen entweder nebeneinander vor oder der Ligand löste sich zwar im Solvens, jedoch blieb eine Umsetzung aus.

Durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Bulkmaterialien aus den Umsetzungen mit den entsprechenden Lanthanidmetallen konnte gezeigt werden, dass die Ionen $\text{La}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ sowie die Ionen $\text{Ce}^{3+}/\text{Nd}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mit den Linkern Blm^-/BlmH scheinbar isotype Strukturen ausbilden, da die entsprechenden Pulverdiffraktogramme das gleiche Reflexmuster aufweisen. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3.4-13 dargestellt.

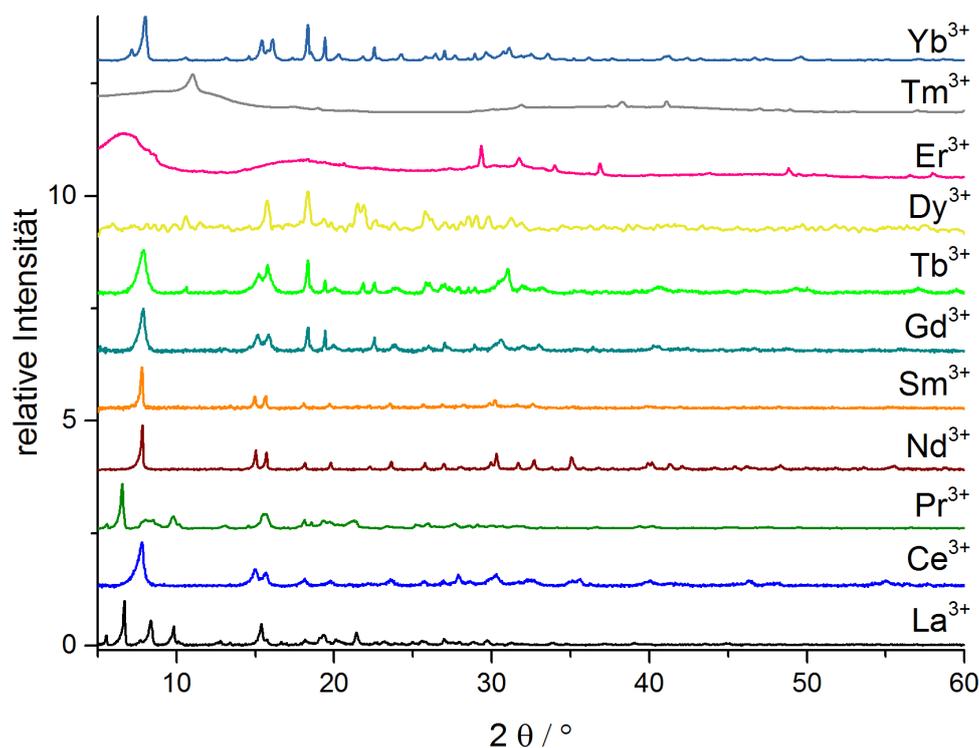


Abb. 3.4-13: Pulverdiffraktogramme der Bulkmaterialien aus den Umsetzungen der jeweiligen Ln-Metalle und $1H$ -Benzimidazol ($\text{Cu-K}\alpha = 154,06 \text{ pm}$).

Ferner zeigten die erhaltenen Bulkmaterialien, die jeweilige intrinsische Lumineszenz der Ln^{3+} -Ionen (siehe Abb. 3.4-14 und 3.4-15). Durch Photolumineszenzuntersuchungen an den erhaltenen Bulkmaterialien aus den Umsetzungen von $1H$ -Benzimidazol und den Lanthanidmetallen Ce, Gd, Tb, Dy, Nd und Yb ist von einer erfolgreichen Umsetzung der Edukte auszugehen, da die elementaren Metalle *per se* keine Lumineszenz zeigen. In den Abbildungen 3.4-14 und 3.4-15 sind jeweils die auf das Maximum normierten Anregungs- und Emissionsspektren der Umsetzungen des Liganden $1H$ -Benzimidazol und dem jeweiligen Ln-Metall gezeigt. Die Übergänge wurden, soweit möglich, zugeordnet. Alle Anregungsspektren weisen breite Anregungsbanden auf und zeigen keine direkten $4f-4f$ -Anregungen, wodurch die Eignung der Liganden BlmH bzw. Blm^- als *Sensitizer* für die jeweilige Ln^{3+} -Emission gezeigt wurde.

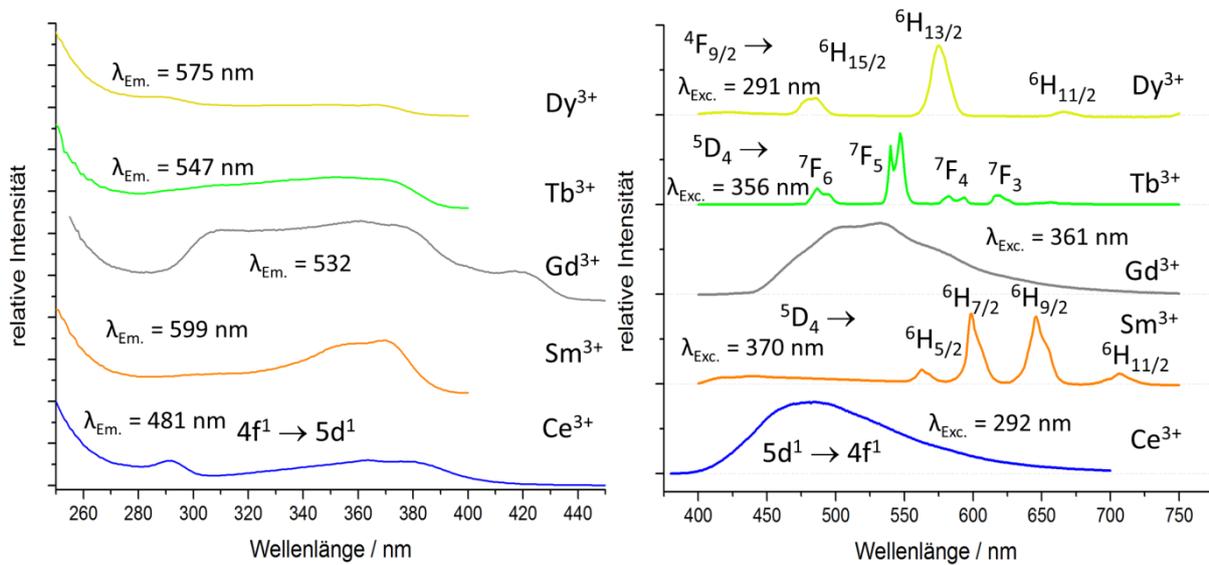


Abb. 3.4-14: Jeweils auf das Maximum normierte Anregungs- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) der Bulkmaterialien aus den Umsetzungen der jeweiligen Ln-Metalle und 1*H*-Benzimidazol.

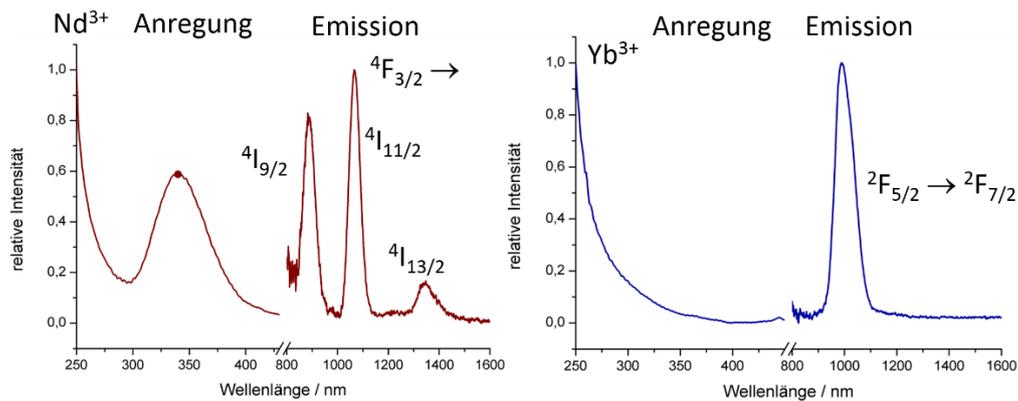


Abb. 3.4-15: Jeweils auf das Maximum normierte Anregungs- sowie Emissionsspektren der Umsetzungen von Nd (links) und Yb (rechts) mit 1*H*-Benzimidazol.

Anhand der erhaltenen Emissionsspektren im sichtbaren Bereich wurden die CIE-Farbpunkte der Bulkmaterialien aus den Umsetzungen der jeweiligen Metalle mit 1*H*-Benzimidazol berechnet und in ein CIE-Diagramm eingetragen. Das zugehörige Farbdreieck ist in Abbildung 3.4-16 dargestellt.

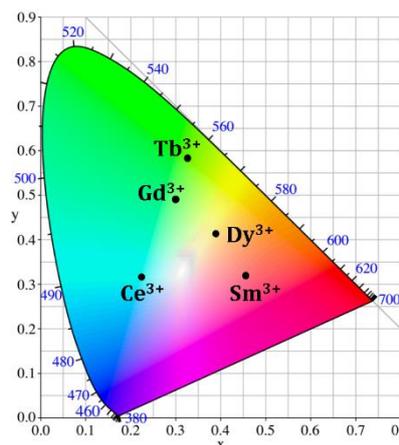


Abb. 3.4-16: CIE-Diagramm mit den Farbpunkten der erhaltenen Bulkmaterialien aus den Umsetzungen der Ln-Metalle und 1*H*-Benzimidazol.

3.4.6 Thermische Eigenschaften der Benzimidazolate der Erdalkalimetalle und des Europiums

Die Ergebnisse der simultanen differenzthermoanalytischen und thermogravimetrischen Untersuchungen (DTA/TG) an den monomeren Komplexen $[M(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$, mit $M = \text{Ca}$ (**18**), Sr (**19**), Eu (**20**), sind in Abbildung 3.4-17 und 3.4-18 dargestellt. Die DTA-Kurve des Ca-haltigen Komplexes **18** weist bei 240 °C ein endothermes Signal (**1**) auf, das mit einem nahezu stetigen Massenverlust im Temperaturbereich von 240 bis 800 °C einhergeht. Ferner weist die DTA-Kurve ein weiteres endothermes Signal bei 500 °C (**2**) auf. Der beobachtete Massenverlust von 67% kann formal der Abgabe von vier Äquivalenten BlmH/Blm^- (Theorie: 64 %) zugeordnet werden. Aufgrund des amorphen Charakters lieferten pulverdiffraktometrische Untersuchungen keine Hinweise auf die Identität des schwarzen Rückstandes.

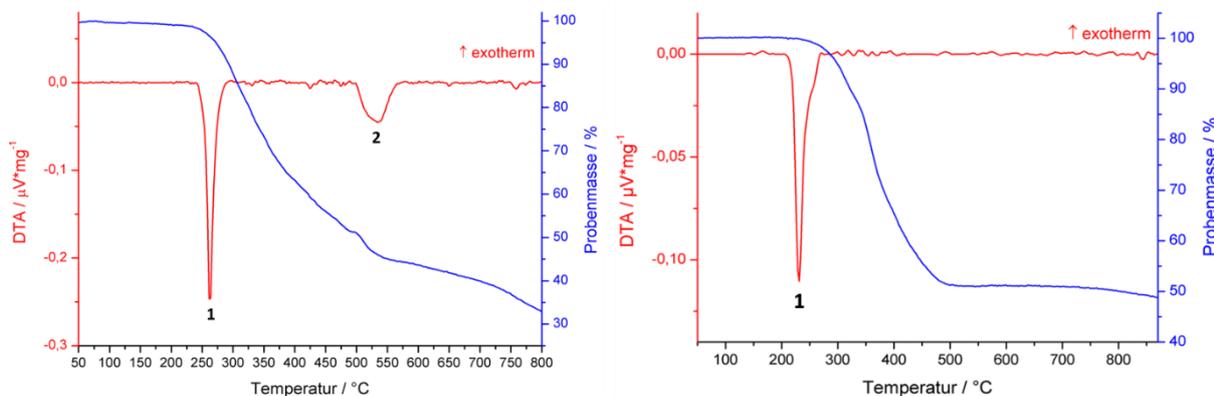


Abb. 3.4-17: Simultane DTA/TG von $[M(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$, $M = \text{Ca}$ (**18**), Einwaage: 30,0 mg, links, sowie $M = \text{Eu}$ (**20**), Einwaage 35,6 mg, rechts. Temperaturbereich 50 bis max. 870 °C, Heizrate von 10 °C/min in Ar/N_2 -Strom mit 50 mL/min.

Der Eu-haltige Komplex $[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**20**) zeigt im Gegensatz dazu nur ein endothermes Signal (**1**) bei 205 °C, welches mit einem gleichzeitigen Massenverlust korreliert, der bis 500 °C anhält und letztendlich zu einem gesamten Massenverlust von 52% führt, wobei dies formal erneut der Abgabe von vier Äquivalenten BlmH/Blm^- (Theorie: 55%) zugeordnet werden kann. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen jedoch lieferten ebenfalls keinen Hinweis auf die Identität des Rückstandes. Ferner zeigt die DTA/TG-Untersuchung keine Signale, die auf die thermische Überführbarkeit des Komplexes **20** in das Eu-haltige, zweidimensionale Netzwerk ${}^2_\infty[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**22**) hinweisen.

Der Wärmefluss des Sr-haltigen Komplexes $[\text{Sr}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**19**) weist bei 235 und 270 °C zwei schwache endotherme Signale (**1** und **2**, Abbildung 3.4-18) auf, die mit einem gleichzeitigen Verlust auf 28% der Anfangsmasse einhergehen, was der formalen Abgabe von zwei Äquivalenten BlmH (Theorie: 30%) zugeordnet werden kann. Die Identität des amorphen, schwarzen Rückstandes konnte durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen wie bei den isotypen Komplexen $[\text{M}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$, mit $\text{M} = \text{Ca}$ (**18**) und Eu (**20**), nicht geklärt werden.

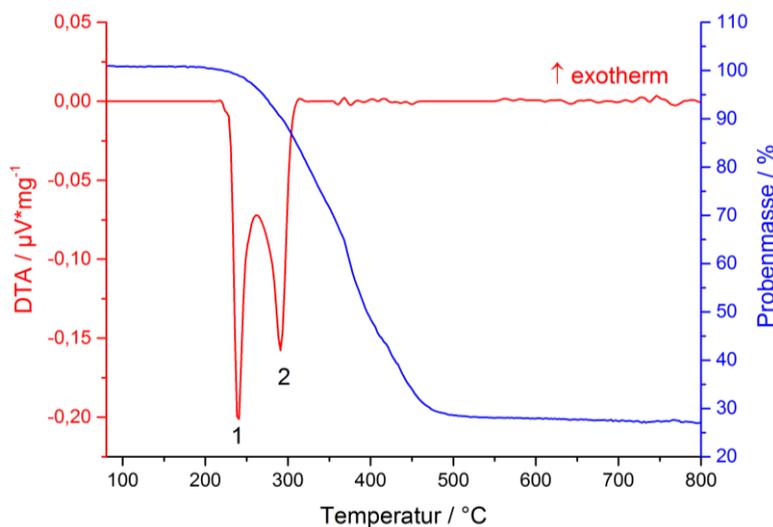


Abb. 3.4-18: Simultane DTA/TG von $[\text{Sr}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (**19**), Einwaage: 35,8 mg. Temperaturbereich 50 bis 900 °C, Heizrate von 10 °C/min in Ar/N_2 -Strom mit 50 mL/min.

Die DTA/TG-Untersuchungen der beiden zweidimensionalen Netzwerke ${}^2_\infty[\text{EA}(\text{Blm})_2]$, $\text{EA} = \text{Mg}$ (**17**), Ba (**21**) sind in Abbildung 3.4-19 gezeigt.

Die DTA/TG-Untersuchung des Mg-haltigen Netzwerks ${}^2_\infty[\text{Mg}(\text{Blm})_2]$ (**17**) weist einen kontinuierlichen Massenverlust über einen breiten Temperaturbereich auf (200 - 870 °C). Bei einer Temperatur von 350 °C deutet sich ein Plateau an, dessen Bildung jedoch mit keinem Wär-

mefluss korreliert. Möglicherweise kann dies ein Hinweis auf flüchtige Verunreinigungen im Bulkmaterial von **15** sein. Bis zu einer Temperatur von 500 °C beträgt der Massenverlust hier nur drei Prozent. Bei einer Temperatur von 695 °C weist der Wärmefluss ein endothermes Signal (**1**) auf, die Endmasse beträgt 79% der Anfangsmasse und kann keiner definierten Abgabe von anionischen Liganden Blm^- (Theorie ein Äquivalent Blm^- : 45%) zugewiesen werden.

Das Bulkprodukt des Ba-haltigen Netzwerks, das mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen als Majoritätsphase dem Polymorph $\alpha\text{-}\frac{2}{\infty}[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 α**) zugeordnet werden konnte, wurde ebenfalls mittels DTA/TG-Methoden untersucht. Zu den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie siehe Kapitel 3.4.3. Die Ergebnisse der DTA/TG-Untersuchungen sind in Abbildung 3.4-19 dargestellt und zeigen einen kontinuierlichen Massenverlust im Bereich von 150 - 500 °C, was für eine eventuelle Verunreinigungen des Bulkmaterials sprechen kann. Möglicherweise kann es sich hierbei um das andere Polymorph $\beta\text{-}\frac{2}{\infty}[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (**21 β**) handeln, das im Vergleich zur α -Form veränderte thermische Eigenschaften aufweisen kann und nur in Form von Einzelkristallen im Bulkmaterial der Umsetzung von elementarem Ba mit 1*H*-Benzimidazol identifiziert werden konnte.

Der Wärmefluss weist ferner bei 510 °C ein endothermes Signal (**1**) auf, der zugehörige Massenverlust beträgt drei Prozent. Das sich anschließende Plateau ist bis 690 °C stabil, wobei der zugehörige Wärmefluss ein endothermes Signal (**2**) aufweist, das mit einem gleichzeitigen Massenverlust auf 88% der Anfangsmasse korreliert. Der beobachtete Massenverlust kann, wie im Falle des Mg-Netzwerkes, keiner definierten Abgabe von anionischen Liganden zugeordnet werden (Theorie ein Äquivalent Blm^- : 32 %). Pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den schwarzen Rückständen beider Netzwerke $\frac{2}{\infty}[\text{EA}(\text{Blm})_2]$, EA = Mg (**17**) und Ba (**21**) lieferten keine Hinweise auf Abbauprodukte.

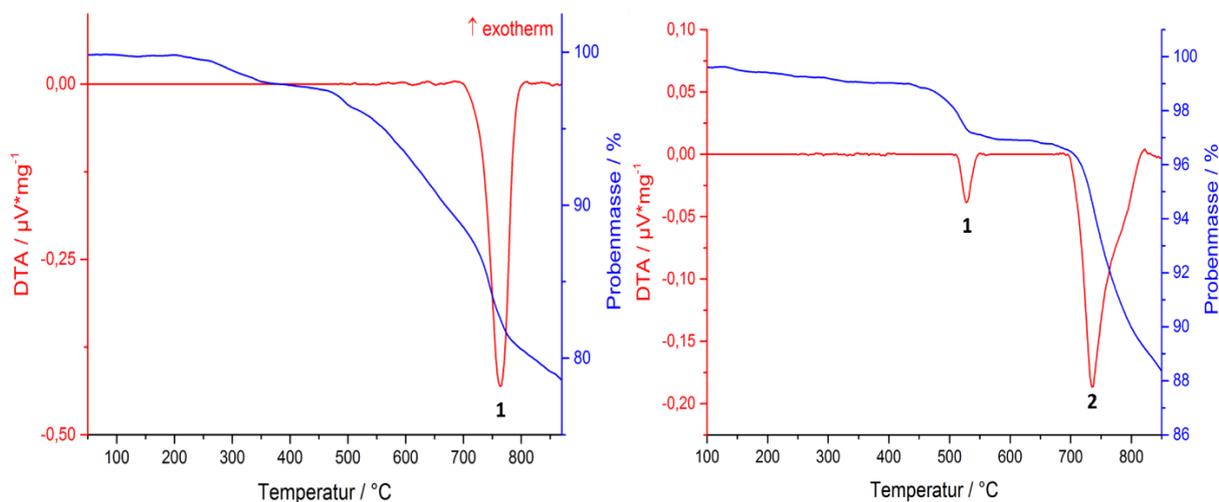


Abb. 3.4-19: Simultane DTA/TG von ${}^2_{\infty}[\text{EA}(\text{Blm})_2]$, EA = Mg (**17**), Einwaage: 40,9 mg, links, sowie EA = Ba (**21**), Einwaage 33,5 mg, rechts. Temperaturbereich 50 bis max. 870 °C, Heizrate von 10 °C/min in Ar/N₂-Strom mit 50 mL/min.

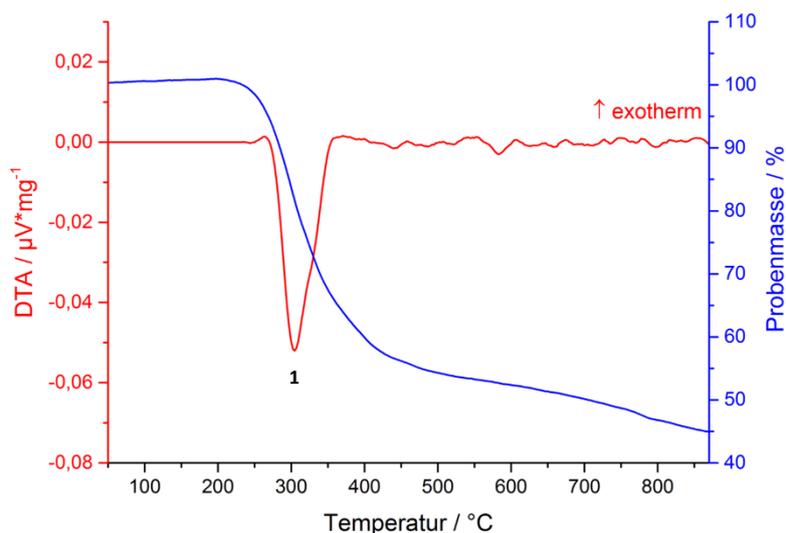


Abb. 3.4-20: Simultane DTA/TG von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**), Einwaage: 14,5 mg, Temperaturbereich 50 bis max. 870 °C, Heizrate von 10 °C/min in Ar/N₂-Strom mit 50 mL/min.

Die DTA-Kurve der simultanen DTA/TG-Untersuchung (vgl. Abbildung 3.4-20) des Eu-haltigen Netzwerkes ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**) weist ein endothermes Signal bei 265 °C auf, das mit einem Massenverlust auf 56% der Anfangsmasse bei Erreichen von 400 °C verbunden ist. Ohne weitere Signale des Wärmeflusses ist ein nahezu stetiger Massenverlust bis 870 °C zu beobachten, wobei die erreichte Endmasse schließlich 45% der Anfangsmasse beträgt. Bei der formalen Abgabe der beiden neutralen Liganden ist eine theoretische Endmasse von 38% zu erwarten. Die Diskrepanz der theoretischen und experimentell bestimmten Endmasse kann durch das Vorhandensein von karbonisierten Zersetzungsprodukten im schwarzen Rückstand

erklärt werden. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Rückstand konnten keinen Hinweis auf die Identität desselben liefern.

3.4.7 Schwingungsspektroskopie der Benzimidazolate der Erdalkalimetalle und des Europiums

Die MIR-Spektren der monomeren Benzimidazolat-Komplexe $[M(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$, $M = \text{Ca}$ (**18**), Sr (**19**), Eu (**20**) und des zweidimensionalen Netzwerkes $\overset{2}{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (**22**) weisen die charakteristische N-H-Valenzschwingung ($\bar{\nu} = 3354 - 3350 \text{ cm}^{-1}$) des 1H-Benzimidazols auf, was für die Anwesenheit der Neutralliganden BlmH in den Komplexen und im Netzwerk spricht.

Im Vergleich zu reinem 1H-Benzimidazol ist der Bereich der N-H/C-H-Valenzschwingungen ($\bar{\nu} \approx 3110 - 2620 \text{ cm}^{-1}$)^[203] in den Verbindungen **18**, **19**, **20** und **22** teilweise stark verschoben ($\bar{\nu} \approx 3398 - 2600 \text{ cm}^{-1}$). Durch die bathochrome Verschiebung der N-H/C-H-Valenzschwingungen kann von einer Koordination des BlmH an die jeweiligen Metallzentren ausgegangen werden, da die dadurch verringerte Elektronendichte im aromatischen System eine niedrigere Frequenz der Valenzschwingungen zur Folge hat.

Die Abwesenheit der N-H-Valenzschwingung in den beiden zweidimensionalen Netzwerken $\overset{2}{\infty}[\text{EA}(\text{Blm})_2]$, mit $\text{EA} = \text{Mg}$ (**17**), Ba (**21**), die lediglich anionische Liganden Blm^- aufweisen, bestätigt die Deutung ausgehend von den Einkristallstrukturanalysen.

Alle homoleptischen Komplexe und Koordinationspolymere (**17** - **22**), die im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisiert werden konnten, weisen ebenfalls verschobene, aromatische C-C- und C-N-Valenzschwingungen ($\bar{\nu} = 1785 - 1101 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu denen des reinen Benzimidazols^[203] auf, was wiederum für eine Koordination der Linker (BlmH , Blm^-) an die jeweiligen Metallzentren spricht und die Deutungen der Einkristallstrukturanalysen ebenfalls bestärkt.

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Themen dieser Arbeit waren sowohl die Herstellung dünner Filme und lumineszenzbasierter Detektoren als auch Co-Dotierungen und Mischungen auf Basis von lumineszierenden Erdalkali-/Selten-Erd-Imidazol-Koordinationspolymeren (*coordination polymers*, CPs) und MOFs (*metal organic frameworks*).

Bei den Beschichtungsexperimenten war vor allem von Interesse, ob eine Beschichtung der Trägermaterialien generell unter Eigenschaftserhalt (Struktur und Lumineszenz) der zugrundeliegenden Bulkmaterialien möglich ist (*proof of principle*). Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden angewendet um lumineszierende, dünne Filme aus Koordinationspolymeren und MOFs herzustellen. Durch eine neue *in-situ*-Beschichtungsmethode auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese gelang die Herstellung lumineszierender, dünner Filme der dichten Koordinationspolymere ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [$x = 0.05$ (**1a**), 0.5 (**1b**)] und der beiden MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) unter Eigenschaftserhalt auf nanoporösen, vorstrukturierten Aluminiumoxid-Trägern (AAO-Träger). Es wurden Filme mit unterschiedlichen Schichtdicken sowie Bedeckungsgraden erhalten. Die *in-situ*-Beschichtung von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ auf AAO-Trägern erfolgte neben der Schmelzsynthese durch tiefemperatur- und elektridinduzierte Vororganisation der Metalle mit nachfolgender Schmelzsynthese. Außergewöhnliche, Barytosen-analoge Kristalle konnten dabei auf den AAO-Trägern beobachtet werden.

Für die Abscheidung der beiden MOFs ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) konnten im Rahmen der *in-situ*-Beschichtungen zudem CVD-Prozesse (*chemical vapor deposition*) mittels einer speziellen Synthesestrategie und anschließender REM/EDX-Analytik nachgewiesen werden.

Ferner diente das intensiv lumineszierende und thermisch stabile Koordinationspolymer ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**) als ausgezeichnetes Modellsystem, um die generelle Eignung eines Femto-PLD-Verfahrens (*femto-pulsed-laser-deposition*) zur Herstellung von dünnen Filmen aus Koordinationspolymeren zu untersuchen. Es konnten dünne Filme (Schichtdicken < 150 nm) von ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ auf (0001)-Saphirsubstraten erhalten werden. Die Schichtdicke sowie die abgeschiedene Materialmenge der Filme kann in Abhängigkeit von Laserleistung und Prozessdauer eingestellt werden. Die neue PLD-Methode ist der erste kontrollierte PVD-Prozess (*physical vapor deposition*) für derartige lumineszierende Substanzen. Zudem weisen die

erhaltenen Filme eine schaltbare Transparenz durch die intrinsische Photolumineszenz von **4** auf. Unter sichtbarem Licht sind die Filme (100 - 150 nm) transparent, unter UV-Licht lassen diese sich in-transparent schalten.

$^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) wurden auf ihre Fähigkeit überprüft, als potentielle Sensoren bzw. Detektoren für acht Lösungsmittel und für vier Gase zu fungieren. Hierzu wurde der Einfluss der acht Lösungsmittel Wasser, Methanol, Aceton, Pyridin, Acetonitril, Dichlormethan, Toluol und Hexan sowie der Einfluss der vier Gase N_2 , Ar, O_2 und CO_2 mittels zeitabhängiger Lumineszenzspektroskopie auf die Lumineszenz der drei Netzwerke **1a**, **3** und **4** untersucht.

Unter dem Einfluss von Wasser wurde die Lumineszenz aller drei Netzwerke sofort und vollständig gequencht. Dieser *turn-off*-Effekt macht die Materialien **1a**, **3** und **4** als potentielle H_2O -Detektoren interessant.

Der MeOH-Einfluss auf $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) führte zu einem ausgeprägten irreversiblen bathochromen *Shift* der Chromatizität von türkis zu orange. Untersuchungen mit weiteren Alkoholen (*n*Butanol, *iso*-Propanol und Allylalkohol) zeigten, dass dieser *Shift* der Lumineszenz spezifisch für den Einfluss von MeOH auf $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) ist.

Für die Lösungsmittel Aceton, Pyridin, Toluol, Hexan, Acetonitril und Dichlormethan konnten *turn-on*-Effekte unterschiedlicher Stärke auf die Lumineszenzintensität von $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**) und $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) festgestellt werden. Die Lumineszenz von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) erfuhr nur durch Acetonitril und Dichlormethan einen *turn-on*-Effekt, die übrigen Lösungsmittel verursachten einen *turn-off*-Effekt auf die Lumineszenz von **4**. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass die Struktur von $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) auch nach mehr als 20 Tagen in den Suspensionsmitteln Hexan, Toluol und Acetonitril bestehen blieb.

Das Einwirken von O_2 und CO_2 führte zu einem rapiden, irreversiblen *turn-off*-Effekt auf die Lumineszenz von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**), für $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) konnte ein schwächerer, ebenfalls irreversibler *turn-off*-Effekt der beiden sauerstoffhaltigen Gase beobachtet werden. Für die vier Gase N_2 , Ar, O_2 und CO_2 konnte kein Einfluss auf die Lumineszenz von $^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ festgestellt werden.

Unter Berücksichtigung des Verhältnisses von O_2/CO_2 in Luft, ist eine potentielle Anwendung $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) als Detektor von O_2 in trockener Luft denkbar. Die geringe Menge von CO_2 würde das *Quenching* durch O_2 kaum beeinflussen. Pulverdiffraktometrische Untersu-

chungen zeigten die Stabilität von **1a**, **3** und **4** gegenüber den vier Gasen für die gewählten Expositionszeiten.

Besonderes Augenmerk lag bei den Co-Dotierungs- und Mischungsexperimenten auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch Dotierung bzw. Mischung sowie auf einem möglichen Farbtuning durch additive Farbmischung der zugrundeliegenden Emissionsfarben. Da auch nach Einbringen von Ionen einer anderen Valenz als die des Wirtsgitters Ladungsneutralität vorliegen muss, wurden strukturelle Änderungen in den neuen Materialien aufgrund der eingebrachten Fremdionen untersucht. Des Weiteren spielen Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede der Ionenradien zwischen Wirtsgitterionen und eingebrachtem Ion eine weitere Rolle bezüglich möglicher struktureller Änderungen der Konstitution.

Ferner wurde der Frage nachgegangen, ob ab bestimmten Konzentrationen der Fremdionen Phasenseparation festgestellt werden kann.

Als potentielle Wirtsgitter wurden hierzu die beiden neuen Koordinationspolymere ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x \text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**), die im Rahmen dieser Arbeit erstmals erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden konnten, neben den bereits bekannten Erdalkali-Imidazolaten ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) und den Selten-Erd-Imidazolaten ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**), ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}] \cdot 0.5 \text{ImH}$ (**10**), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Pr (**11**), Nd (**12**), Sm (**13**)] für die intrinsisch lumineszierenden Ln-Ionen Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} und Yb^{3+} untersucht. Im Fall des Sm-haltigen Netzwerks ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**13**) gelang zudem mittels Rietveldmethoden eine erfolgreiche strukturelle Beschreibung dieser Verbindung. Mittels Photolumineszenz-Untersuchungen konnten die für Sm^{3+} charakteristischen $4f-4f$ -Übergänge erstmals für dieses Netzwerk nachgewiesen werden.

Das Ca-Imidazolat-Netzwerk ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) konnte erfolgreich mit den beiden Ionen Eu^{2+} und Yb^{3+} gemischt werden. Für die Mischungen von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) mit Eu^{2+} erfolgt ein hypsochromer Shift der Emission im Vergleich zu ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (**2**). Dieses Ergebnis reiht sich in die bereits bekannten Eu^{2+} -haltigen Mischkristallreihen ${}^3[\text{EA}(\text{Im})_2]$, mit $\text{EA} = \text{Sr}$ (**1**), Ba (**5**) ein. Die Eu^{2+} -Lumineszenz erfährt mit dem steigenden Ionenradius der Erdalkali-Wirtsgitter einen bathochromen Shift von blau zu gelb. Im Rahmen der Mischungen von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**) mit Yb^{3+} konnte das Koordinationspolymer ${}^3[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ (**14**) erstmals als NIR-aktiv charakterisiert werden.

Des Weiteren konnte die Eignung der Erdalkali-Imidazolate ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) als Wirtsgitter für Ce^{3+} erfolgreich gezeigt werden.

Mittels orts aufgelöster REM/EDX-Untersuchungen am Bulkmaterial von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$: 0,1 Ce^{3+} (**1d**) konnte zudem gezeigt werden, dass sich unterschiedliche Verhältnisse von Sr:Ce in verschiedenen Partikelgrößen des Bulkmaterials widerspiegeln. Da durch EDX-Analysen keine Partikel gefunden wurden, in denen nur ein Metall vorliegt, kann von einer erfolgreichen Mischung ausgegangen werden. Im Fall der Dotierungen bzw. Mischbarkeiten der Erdalkali-Wirtsgitter ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**8**), ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (**1**) und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**5**) mit den Ln-Ionen Eu^{2+} , Yb^{3+} und Ce^{3+} wurden keine strukturellen Änderungen festgestellt, bei Erreichen der Akzeptanzgrenze der Fremdionen wurde Phasenseparation in die jeweils zugrundeliegenden Imidazolat-Verbindungen beobachtet.

Die neuen Netzwerke ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) wurden als potentielle Wirtsgitter für die Ionen Ce^{3+} , Eu^{2+} und Tb^{3+} untersucht.

Aufgrund des isostrukturellen Charakters der beiden Koordinationspolymere ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) konnten Bereiche großer Mischbarkeit gefunden werden, wobei die erhaltenen Mischungen eine Intensivierung der Tb^{3+} -Lumineszenz zeigten. Die türkis-grüne Emission von ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) konnte durch die Synthese und den spektroskopischen Vergleich mit Natrium-Imidazolat (Na^+Im^-) (**15**) als Phosphoreszenz des anionischen Linkers Im^- nachgewiesen werden. Ebenso zeigte sich ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) als mischbar mit Tb^{3+} . Die dreiwertige Oxidationsstufe von Eu konnte in den trivalenten Wirtsgittern nicht beobachtet werden, die Mischungen von ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) mit Eu^{2+} zeigten keine signifikanten Lumineszenzeigenschaften. Für die erfolgreichen Mischungen von ${}^3_{\infty}[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) (**6**) und die Phasengemenge von ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) und ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ImH}$ (**10**) mit Ce^{3+} wurde der *fingerprint*-Charakter der Ce^{3+} -Lumineszenz bestätigt.

Als Mischungspartner für ${}^3_{\infty}[\text{Y}(\text{Im})_3]$ (**9**) wurden Dy^{3+} , Tb^{3+} und Sm^{3+} herangezogen, wobei sich die Mischkristallreihe ${}^3_{\infty}[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Im})_3]$ sowie Mischungen von **9** mit Sm^{3+} sowie von **9** mit Tb^{3+} realisieren lassen. Für ${}^3_{\infty}[\text{Dy}(\text{Im})_3]$ (**16**) konnten die für Dy^{3+} charakteristischen $4f-4f$ -Übergänge erstmals für dieses Koordinationspolymer gefunden werden.

Die Mischbarkeit des selbst-lumineszierenden MOFs ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) mit Ce^{3+} oder/und mit Sm^{3+} wurde untersucht. In den Mischungen konnte ein Energietransfer (Metall-Metall-Energie-Transfer, MMET) von Ce^{3+} auf Tb^{3+} sowie von Tb^{3+} auf Sm^{3+} gefunden werden. Für

die Mischungen mit den drei lumineszierenden Ionen Ce^{3+} , Tb^{3+} und Sm^{3+} konnte ebenfalls ein Energietransfer zwischen den Ionen gefunden werden.

Die Mischungsexperimente der isotypen Verbindungen $\infty[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Pr (**11**), Nd (**12**), Sm (**13**)] mit Ce^{3+} bzw. Sm^{3+} zeigten, dass neben den bereits bekannten Imidazolat-Netzwerken noch weitere Imidazolat-Strukturen auftreten können. Aufgrund der Ergebnisse von IR-Spektroskopie und Elementaranalysen wurde die neue Phase formal mit $\text{Ln}(\text{Im})_3/x \text{ImH}$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**4**), Pr (**12**), Nd (**11**)] bezeichnet. Die erhaltenen Mischungen und Gemenge zeigen interessante Lumineszenzeigenschaften im VIS und NIR-Bereich. Pr/Ce -Imidazolate zeigen im VIS-Bereich interessanterweise einen Inner-Filter-Effekt, der auf der Reabsorption der Ce^{3+} -Emission durch die Pr^{3+} -Niveaus beruht, was das bisher erste Beispiel für einen rein metallbasierten Inner-Filter-Effekt darstellt.

Die Kombination von Nd/Ce führte zu sichtbar blau emittierenden Materialien, im NIR-Bereich konnte neben der Nd^{3+} -Emission in Abhängigkeit vom Ce^{3+} -Gehalt auch eine Phosphoreszenz bzw. Ordnungseffekte des anionischen Liganden beobachtet werden. Die Sm/Ce -haltigen Imidazolate lieferten im VIS-Bereich blau emittierende Zusammensetzungen.

Durch alle Mischungsexperimente dieser Arbeit, die Ce^{3+} als Fremdion aufweisen, konnte der *fingerprint*-Charakter der zugrundeliegenden Lumineszenzprozesse des Ce^{3+} bewiesen werden.

Ferner sollte im Rahmen dieser Arbeit durch die Verwendung des bicyclischen Liganden 1*H*-Benzimidazol die Darstellung von neuen Koordinationsverbindungen und -polymeren der Erdalkali- und Lanthanidmetalle untersucht werden, da das vergrößerte π -System einen potentiellen *Sensitizer* für die Lanthanid-Lumineszenz darstellt.

Für die Erdalkali-Metalle Ca, Sr und das Lanthanidmetall Eu konnten monomere Komplexe $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ [$\text{M} = \text{Ca}$ (**18**), Sr (**19**), Eu (**20**)] erhalten werden. Im Fall von Mg und Ba wurden die zweidimensionalen Netzwerkstrukturen $\infty_2[\text{EA}(\text{BIm})_2]$ [$\text{EA} = \text{Mg}$ (**17**), Ba (**21**)] erhalten. Für **21** konnten zwei polymorphe Strukturen gefunden werden, die sich lediglich in der η -Koordination eines anionischen BIm^- -Linkers unterscheiden. In **21a** liegt eine η^6 -Koordination vor und in **21b** eine η^3 -Koordination. Für das Lanthanidmetall Eu konnte auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese das zweidimensionale Koordinationspolymer $\infty_2[\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_2]$ (**22**) erhalten werden.

Zusammenfassend konnten in dieser Arbeit neben zwei neuen Wegen dünne, lumineszierende Filme aus CPs und MOFs herzustellen auch lumineszenzbasierte Detektoren auf Basis

von CPs und MOFs erfolgreich realisiert werden. Des Weiteren wurden neben zwei bisher fehlenden Gliedern in der Reihe der Lanthanid-Imidazolate auch bekannte Imidazolate als Wirtsgitter für intrinsisch lumineszierende Lanthanidionen verwendet sowie sieben neue Verbindungen mit dem Liganden 1*H*-Benzimidazol erfolgreich dargestellt.

5 Anhang

Anhang 1 – Synthesevorschriften und Analyseergebnisse

Darstellung von *in-situ*-Beschichtungen von ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ auf AAO-Trägern

Die nachfolgend beschriebenen Darstellungen von *in-situ*-Beschichtungen erfolgten durch eine „Eintopf-Synthese“ zwischen dem Liganden 1*H*-Imidazol und den elementaren Metallen (jeweils 1 mmol Gesamtmetallmenge) sowie den jeweiligen nanostrukturierten makroporösen Aluminiumoxid (AAO-) Trägern. Neben der Schmelzsynthese wurde im Fall von ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ die Aktivierung und atomare Homogenisierung der Metalle Sr und Eu durch Einsatz von flüssigem Ammoniak und damit einhergehende Elektridbildung erreicht; eine genauere Beschreibung der Darstellung ist dort zu finden. Für die *in-situ*-CVD-Abscheidung von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ wurde eine eigens dafür angefertigte Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 8 cm) verwendet; eine genauere Beschreibung der Darstellung findet sich entsprechend dort. Die verwendeten AAO-Träger wurden dankenswerter Weise von Prof. Dr. Martin Steinhart, Universität Osnabrück, für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die verwendeten AAO-Träger besitzen Porendurchmesser von 40-400 nm und jeweils Porentiefen von 100 μm .

Darstellung von *in-situ*-Beschichtungen von ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) auf AAO-Trägern durch Schmelzsynthese

Sr- und Eu-Metallstücke (Gesamtmenge 1mmol Metall, Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen sind Tabelle A1-1 zu entnehmen) wurden jeweils in möglichst kleine Stücke zerteilt, miteinander in einem Stahlmörser vermengt und anschließend zusammen mit gemörserten 1*H*-Imidazol (204 mg, 3 mmol) und einem bis vier AAO-Trägerstücken (10 mm*5 mm) in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 10 cm) gegeben, unter Vakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur mit 50 °C/h auf 220 °C, Haltezeit 144 h und anschließend mit 50 °C/h auf Raumtemperatur. Überschüssiger Ligand

wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 140 °C für 24 h vom entstandenen Bulkmaterial sowie beschichteten AAO-Trägern entfernt. Die Reaktion ergab ein hellgelbes, mikrokristallines Pulver sowie ebenfalls gelb beschichtete AAO-Träger.

Tab. A1-1: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Mischkristalle von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ mit $x = 0 - 1$.

Stoffmengenverhältnis $\text{Sr}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ / mmol	Einwaage Metalle
0,95:0,05	83 mg Sr 7,6- mg Eu
0,5 : 0,5	44 mg Sr 76 mg Eu

${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ (Bulkmaterial): Ausbeute 192 mg (85 %). CHN-Analyse: $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 224,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 32,03, H 2,69, N 24,90; gefunden: C 31,40, H 2,77, N 23,91; MIR (KBr) (Bulkmaterial): (3105 w, 3084 w, 1672 w, 1611 m, 1533 s, 1480 s, 1456 s, 1301 s, 1250 s, 1217 s, 1105 s, 1075 s, 947 s, 856 s, 833 s, 784 s, 681 s) cm^{-1} .

${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}(\text{Im})_2]$ (Bulkmaterial): Ausbeute 216 mg (96 %). CHN-Analyse: $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 253,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 28,38, H 2,38, N 22,06; gefunden: C 29,50, H 2,57, N 22,93; MIR (KBr) (Bulkmaterial): (3123 w, 3103 w, 3085 w, 1671 m, 1529 w, 1483 s, 1450 s, 1304 m, 1134 m, 1102 s, 1069 vs, 947 s, 923 s, 854 s, 831 s, 776 s, 683 s) cm^{-1} .

Schmelzsynthese mit unterschiedlichen Temperzeiten

Sr- und Eu-Metallstücke (Sr: 83 mg, 0,95 mmol, Eu: 7,6 mg, 0,05 mmol) wurden miteinander in einem Stahlmörser vermengt und anschließend mit gemörsertem 1*H*-Imidazol (204 mg, 3 mmol) sowie klein zerteilten AAO-Trägerstücken in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 10 cm) gegeben, unter Vakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur mit 50 °C/h auf 215 °C, Haltezeit entweder 1, 12 oder 48 h, mit 50 °C/h auf Raumtemperatur. Überschüssiger Ligand wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 140°C für 24 h vom entstandenen Bulkmaterial sowie beschichteten AAO-Trägern entfernt. Die Reaktion ergab ein hellgelbes, mikrokristallines Pulver sowie ebenfalls gelb beschichtete AAO-Träger.

12 Stunden Temperzeit:

$^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (Bulkmaterial), Ausbeute 203 mg (90 %). CHN-Analyse: $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 224,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 32,03, H 2,69, N 24,90; gefunden: C 31,46, H 2,61, N 24,68; MIR (ATR) (Bulkmaterial): (3592 w, 3310 m, 3124 m 3014 m, 2914 m, 2825 m, 2700 m, 2614 m, 1482 w, 1451 m, 1425 m, 1325 m, 1221 w, 1075 m, 1065 s, 926 m, 914 m, 827 m, 754 s) cm^{-1} .

48 Stunden Temperzeit:

$^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (Bulkmaterial), Ausbeute 195 mg (87 %). CHN-Analyse: $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 224,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 32,03, H 2,69, N 24,90; gefunden: C 31,86, H 3,02, N 23,92. MIR (ATR) (Bulkmaterial): (3123 m, 2908 m, 2770 s, 2697 s, 2613 m, 1683 m, 1671 m, 1448 m, 1054 s, 923 m, 828 m, 753 s) cm^{-1} .

Darstellung von *in-situ*-Beschichtungen von $^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$) auf AAO-Trägern durch elektridinduzierte Schmelzsynthese

Sr- und Eu-Metallstücke (83 mg, 0,95 mmol und 7,6 mg, 0,05 mmol) wurden jeweils in möglichst kleine Stücke zerteilt, miteinander in einem Stahlmörser vermengt und anschließend zusammen mit gemörserten 1*H*-Imidazol (204 mg, 3 mmol) und einem bis vier AAO-Trägerstücken (10 mm*5 mm) in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 18mm, Länge 14 cm) gegeben. Anschließend wurde durch flüssigen Stickstoff Ammoniak (206 mmol, 5 ml) einkondensiert. Innerhalb von fünf Minuten wurde die Temperatur mittels eines Kryostaten von -78 °C auf -55 °C gesteigert, danach wurde mit einer Auftau- rate von 20 °C/h Raumtemperatur erreicht. Beim Auftauen des Ammoniaks setzte – erkennbar durch eine tiefdunkelblaue Farbe - die Elektridbildung ein. Bei Kontakt der Elektride mit 1*H*-Imidazol erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von dunkelblau zu gelb. Nach Verdampfen des Ammoniaks blieb ein zitronengelbes, mikrokristallines Produkt zurück. Die Ampulle wurde anschließend unter Vakuum ($3\cdot 10^{-2}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 10 Minuten auf 220°C, Haltezeit 36 h und innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur. Überschüssiger Ligand wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 140°C für 24 h vom entstandenen Bulkmaterial sowie beschichteten AAO-Trägern entfernt. Die Reaktion ergab jeweils ein zitronengelbes, mikrokristallines Pulver sowie ebenfalls gelb beschichtete AAO-Träger.

${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (Bulkmaterial): Ausbeute 213 mg (95 %). CHN-Analyse: $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 224,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 32,03, H 2,69, N 24,90; gefunden: C 32,01, H 2,78, N 24,72. MIR (ATR) (Bulkmaterial): (3310 s, 3123 w, 1529 w, 1483 w, 1452 m, 1423 w, 1328 w, 1220 m, 925 m, 914 w, 828 m, 768 m, 755 m) cm^{-1} .

Darstellung von *in-situ*-Beschichtungen von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ auf AAO-Trägern durch Schmelzsynthese und CVD-Prozesse

Frisch gefeiltes Tb-Metall (159 mg, 1 mmol) wurde zusammen mit gemörsertem 1*H*-Imidazol (272 mg, 4 mmol), einer katalytischen Menge Quecksilber (20-30 mg, 0,1-0,15 mmol) und einem bis vier 10 mm*5 mm klein zerteilten AAO-Trägerstücken in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 10 cm) gegeben, unter Vakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 6 h auf 180 °C, Haltezeit 168 h und innerhalb von 6 h auf Raumtemperatur. Überschüssiger Ligand wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 140°C für 24 h vom entstandenen Bulkmaterial sowie beschichteten AAO-Trägern entfernt. Die Reaktion ergab ein farbloses, mikrokristallines Pulver sowie ebenfalls farblos beschichtete AAO-Träger.

${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$, (Bulkmaterial): Ausbeute 328 mg (91 %). CHN-Analyse: $\text{TbC}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 360,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,02, H 2,52, N 23,36; gefunden: C 30,45, H 2,95, N 23,71. MIR (ATR) (Bulkmaterial): (3125 w, 3107 w, 3015 w 2911 w, 2818 w, 2703 w, 2610 w, 1592 w, 1543 w, 1437 w, 1388 m, 1374 w, 1327 w, 1253 w, 1229 m, 1136 w, 1107 w, 1070 s, 963 w, 938 s, 855 w, 751 m) cm^{-1} .

Für die CVD-Abscheidung wurde eine geeignete Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 10 cm) zunächst wie folgt hergestellt: In einer Sauerstoffflamme wurde das Duran®-Glas bei ca. 6 cm Länge der Ampulle erweicht und mittels eines Stahldorns wurden kreisförmig kleine Vertiefungen in die Ampulle eingebracht. Diese nun entstandene Verjüngung diente nachfolgend als Halterung für den AAO-Träger, um einen Kontakt mit der Schmelze auszuschließen. Anschließend wurde frisch gefeiltes Tb-Metall (159 mg, 1 mmol) zusammen mit gemörserten 1*H*-Imidazol (272 mg, 4 mmol) in die oben beschriebene, ausgeheizte Duran®-Glasampulle gegeben. Ein AAO-Trägerstück (10 mm*5 mm) wurde nun mittels einer Pinzette auf der Verjüngung der Ampulle platziert und die CVD-Ampulle wurde vorsichtig unter Vaku-

um ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 3 h auf 180 °C, Haltezeit 168 h und innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur. Überschüssiger Ligand wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 140 °C für 24 h vom entstandenen Bulkmaterial sowie CVD-beschichteten AAO-Trägern entfernt. Die Reaktion ergab ein farbloses, mikrokristallines Pulver sowie ebenfalls farblos beschichtete AAO-Träger.

Aufgrund der geringen Menge an CVD-Abscheidungen wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie die Elemente des $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ auf den AAO-Trägern nachgewiesen werden. Eine genaue Auswertung dieser Methode ist im speziellen Teil dieser Arbeit unter Kapitel 3.1.3 zu finden.

Darstellung von *in-situ*-Beschichtungen von $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ auf AAO-Trägern durch Schmelzsynthese und CVD-Prozesse

Frisch gefeiltes Ce-Metall (140 mg, 1 mmol) wurde zusammen mit gemörsertem 1*H*-Imidazol (272 mg, 4 mmol) und einem bis vier AAO-Trägerstücken (10 mm*5 mm) in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 10 cm) gegeben, unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 3 h auf 180 °C, Haltezeit 168 h und innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur. Überschüssiger Ligand wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 140 °C für 24 h vom entstandenen Bulkmaterial sowie beschichteten AAO-Trägern entfernt. Die Reaktion ergab ein farbloses, mikrokristallines Pulver sowie ebenfalls farblos beschichtete AAO-Träger.

$^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (Bulkmaterial): Ausbeute 253 mg (53 %). CHN-Analyse: $\text{CeC}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$ ($M_r = 477,48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 37,73, H 3,59, N 29,33; gefunden: C 36,93, H 3,58, N 28,17. MIR (ATR) (Bulkmaterial): (3124 m, 3100 m, 3017 m, 2909 m, 2819 m, 2790 m, 2614 s, 2540 m, 1545 w, 1460 w, 1450 m, 1326 w, 1263 w, 1230 w, 1147 w, 933 s, 896 w, 841 m, 828 m, 755 m, 739 m) cm^{-1} .

Für die CVD-Abscheidung wurde eine geeignete Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 10 cm) zunächst wie folgt hergestellt: In einer Sauerstoffflamme wurde das Duran®-Glas bei ca.

6 cm Länge der Ampulle erweicht und mittels eines Stahldorns wurden kreisförmig kleine Vertiefungen in die Ampulle eingebracht. Diese nun entstandene Verjüngung diente nachfolgend als Halterung für den AAO-Träger, um einen Kontakt mit der Schmelze auszuschließen. Anschließend wurde frisch gefeiltes Ce-Metall (140 mg, 1 mmol) zusammen mit gemörsertem 1*H*-Imidazol (408 mg, 6 mmol) in die oben beschriebene, ausgeheizte Duran®-Glasampulle gegeben. Ein 10 mm*5 mm AAO-Trägerstück wurde nun mittels einer Pinzette auf der Verjüngung der Ampulle platziert und die CVD-Ampulle wurde vorsichtig unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 6 h auf 180 °C, Haltezeit 408 h und innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur. Überschüssiger Ligand wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 140°C für 24 h vom entstandenen Bulkmaterial sowie CVD-beschichteten AAO-Träger entfernt. Die Reaktion ergab ein farbloses, mikrokristallines Pulver sowie ebenfalls farblos beschichtete AAO-Träger.

Aufgrund der geringen Menge an CVD-Abscheidungen wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie die Elemente des ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ auf den AAO-Trägern nachgewiesen. Eine genaue Auswertung dieser Methode ist im speziellen Teil dieser Arbeit unter Kapitel 3.1.3 zu finden.

Synthese von ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ zur Femto-PLD-Laserstrahlabscheidung

Eu-Metallstücke (304 mg, 2 mmol) wurden jeweils in möglichst kleine Stücke zerteilt und anschließend zusammen mit gemörsertem 1*H*-Imidazol (408 mg, 6 mmol) in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 18mm, Länge 14 cm) gegeben. Anschließend wurde durch flüssigen Stickstoff Ammoniak (247 mmol, 6 ml) einkondensiert. Die Kühlung wurde stetig reduziert, so dass Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten erreicht war. Beim Auftauen des Ammoniaks setzte – erkennbar durch eine tiefdunkelblaue Farbe - die Elektridbildung ein. Bei Kontakt der Elektride mit 1*H*-Imidazol erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von dunkelblau zu gelb. Nach Verdampfen des Ammoniaks blieb ein gelbes, feines Pulver zurück. Die Ampulle wurde anschließend unter Vakuum ($4 \cdot 10^{-2}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Raumtemperatur innerhalb von 10 Minuten auf 190°C, Haltezeit 6 h und inner-

halb von 3 h auf Raumtemperatur. Überschüssiger Ligand wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 140°C für 24 h vom entstandenen Bulkmaterial entfernt. Erhalten wurde ein stechend gelbes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute 540 mg (96 %). CHN-Analyse: $\text{EuC}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 286,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 25,19, H 2,11, N 19,58; gefunden: C 25,22, H 2,38, N 19,56. MIR (KBr) = (3122 w, 3076 w, 1666 w, 1606 m, 1528 m, 1480 m, 1454 vs, 1423 ssh, 1323 m, 1302 m, 1253 w, 1246 m, 1218 s, 1152 w, 1133 s, 1101 s, 1093 s, 1074 vs, 1066 vs, 947 m, 923 vs, 914 ssh, 852 m, 828 s, 784 s, 769 vs, 756 vs, 682 vs, 658 s, 607 s) cm^{-1} .

Erdalkali-/Lanthanid-Imidazolate als Lumineszenzdetektoren für verschiedene chemische Spezies

Für die zeit- und flüssigkeitsabhängigen sowie gasabhängigen Lumineszenzuntersuchungen der Hybridmaterialien ${}^3\text{[Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$, ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$, ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ wurden die verwendeten Lösungsmittel unter Standardmethoden getrocknet und nachfolgend unter Inert-Atmosphäre gelagert (Wasser wurde als destilliertes Wasser und Aceton wurde ebenfalls ohne weitere Aufreinigung eingesetzt):

- Methanol: Über Nacht über Mg-Chips und Iod vortrocknen und anschließende Destillation
- Pyridin: Einige Tage über 4 Å-Molekularsieb gelagert
- Acetonitril: Destillation über P_2O_5
- Dichlormethan: Über Nacht über CaCl_2 vortrocknen und anschließende Destillation über P_2O_5
- Toluol: Destillation über CaH_2
- Hexan: Für 24 Stunden über CaCl_2 vortrocknen und anschließende Destillation über P_2O_5

Für die zeit- und flüssigkeitsabhängigen sowie gasabhängigen Lumineszenzuntersuchungen wurden die Bulkmaterialien von ${}^3\text{[Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$, ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ aus den *in-situ*-Beschichtungsversuchen von AAO-Trägern verwendet, da bei den Beschichtungsexperimenten das Hauptaugenmerk auf den beschichteten Trägern lag. Die Charakterisierung findet sich bei den Synthesevorschriften der *in-situ*-Beschichtungsversuche.

Darstellung von Erdalkali(EA)-Imidazolat-Wirtsgittern mit EA = Ca, Sr, Ba sowie Lanthanid(Ln)-Imidazolat-Wirtsgittern mit Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb als auch Mischbarkeitsexperimente dieser Wirtsgitter mit den Lanthanoid-Ionen Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} und Yb^{3+}

Die nachfolgend beschriebenen Synthesen der Metall-Imidazolat-Wirtsgitter und die Herstellung der Dotierungs-/Mischungsexperimente erfolgten durch die Umsetzung des Liganden 1*H*-Imidazol mit den elementaren Metallen mittels solvensfreier Schmelzsynthese unter Inert-Bedingungen. Alle verwendeten Metalle (außer Hg) wurden vor der Synthese frisch gefeilt oder aufgrund von hoher Duktilität (Ca, Sr, Ba und Eu) in möglichst kleine Stücke zerteilt. Es wurde jeweils die Gesamtmenge vom 1 mmol Metall (Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen sind Tabelle A1-2 - A1-14 zu entnehmen) eingesetzt und die entsprechenden Einwaagen der Metalle wurden in einem Stahlmörser bestmöglich miteinander vermengt. Die Metalle wurden gegebenenfalls mit Hg aktiviert (lokale Amalgambildung), dafür wurde über eine Pasteurpipette 1 Tropfen Hg (20 - 30 mg, 0,1 - 0,15 mmol) zum Reaktionsansatz gegeben. Nachfolgend wurden die jeweils vermengten Metalle mit zuvor gemörsertem 1*H*-Imidazol und Hg in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 10 cm) gegeben, unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 3 h auf 190 °C, Haltezeit 96 h und innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur. Um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erhalten, wurde der Reaktionsansatz nach Bedarf in eine neue Glasampulle überführt, zuvor wieder mit 1*H*-Imidazol (68 mg, 1 mmol) vermörsert und dem analogen Temperaturprogramm erneut unterzogen. Überschüssiger Ligand wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 140°C für 24 h entfernt. Eine Ausnahme in den Synthesen bildeten die Mischungen von ${}^2_{\infty}[Ca(Im)_2(ImH)_2]$ mit Eu^{2+} und mit Yb^{3+} : hierbei erfolgte die Aktivierung sowie Homogenisierung der Metalle durch Elektridbildung mittels Synthese in flüssigem Ammoniak; eine genaue Synthesebeschreibung ist bei den jeweiligen Syntheseanweisungen der Mischbarkeitsuntersuchungen von ${}^2_{\infty}[Ca(Im)_2(ImH)_2]$ mit Eu^{2+} bzw. mit Yb^{3+} zu finden.

Mischbarkeitsuntersuchungen von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+}

Die jeweiligen Wirtsgitter ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ wurden durch solvensfreie Schmelzsynthese hergestellt. Hierzu wurden jeweils klein zerteilte Ca- oder Eu-Stücke (Einwaagen siehe Tabelle A1-2 mit gemörsertem 1H-Imidazol (272 mg, 4 mmol) in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 10 cm) gegeben, unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 12 h auf 225°C, Haltezeit 48 h und innerhalb von 6 h auf Raumtemperatur. Die Reaktion ergab im Fall von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ ein farbloses, mikrokristallines Pulver, im Fall von ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ ein leuchtend gelbes mikrokristallines Pulver. Um Dotierungen bzw. Mischungen von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} zu erhalten, wurde die Gesamtmenge von einem 1 mmol Metall in Form von klein zerteilten Ca- und Eu-Stücken (Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen sind Tabelle A1-2 entnehmen) mit gemörsertem 1H-Imidazol in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 18mm, Länge 14 cm) gegeben. Anschließend wurden durch flüssigen Stickstoff Ammoniak (206 mmol, 5 ml) einkondensiert. Beim Auftauen des Ammoniaks setzte – erkennbar durch eine tiefdunkelblaue Farbe - die Elektridbildung ein. Bei Kontakt der Elektride mit 1H-Imidazol erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von dunkelblau zu gelb. Nach Abreaktion der Elektride zum gelben Produkt wurde überschüssiger Ammoniak durch Erreichen von Raumtemperatur verdampft. Die Ampulle wurde anschließend unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 1 h auf 225°C, Haltezeit 24 h und innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur. Die Reaktion ergab jeweils ein zitronengelbes, mikrokristallines Pulver.

Tab. A1-2: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Mischbarkeitsuntersuchungen von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} .

Stoffmengenverhältnis $\text{Ca}^{2+} : \text{Eu}^{2+} / \text{mmol}$	Einwaage / mg	Einwaage 1H-Imidazol / mg
1,0 : 0	40 mg Ca - mg Eu	340 mg, 5 mmol
0,99 : 0,01	39,7 mg Ca 1,5 mg Eu	204 mg, 3 mmol
0,95 : 0,05	38 mg Ca 7,6 mg Eu	204 mg, 3 mmol
0,9 : 0,1	36 mg Ca 15 mg Eu	204 mg, 3 mmol

Stoffmengenverhältnis $\text{Ca}^{2+} : \text{Eu}^{2+} / \text{mmol}$	Einwaage / mg	Einwaage 1H-Imidazol / mg
0,8 : 0,2	32 mg Ca 30 mg Eu	204 mg, 3 mmol
0,7 : 0,3	28 mg Ca 45 mg Eu	204 mg, 3 mmol
0,5 : 0,5	20 mg Ca 76 mg Eu	204 mg, 3 mmol
0 : 1,0	- mg Ca 152 mg Eu	204 mg, 3 mmol

${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$: Ausbeute 258 mg (83 %). CHN-Analyse: $\text{CaC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8$ ($M_r = 310,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 46,44, H 4,54, N 36,10; gefunden: C 48,63, H 5,05, N 37,27. MIR (ATR): (3249 vs, 3147 w, 3116 m, 2929 w, 2818 w, 2670 w, 2615 w, 1460 m, 1420 w, 1327 w, 1223 m, 1144 w, 1077 s, 1063 s, 931 s, 914 w, 865 m, 838 m, 791 m, 760 m) cm^{-1} .

Die Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten der Elementaranalysen sind auf evtl. nicht vollständig absublimierten Liganden zurückzuführen.

${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$: Ausbeute 269 mg (94 %). CHN-Analyse: $\text{EuC}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 286,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 25,19, H 2,11, N 19,68; gefunden: C 25,68, H 2,24, N 19,89. MIR (ATR): (3124 w, 3103 m, 3015 m, 2909 m, 2819 m, 1535 w, 1476 s, 1420 w, 1397 w, 1324 w, 1261 w, 1245 w, 1214 m, 1133 m, 922 s, 852 w, 830 m, 772 s) cm^{-1} .

${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,2 \text{ Eu}^{2+}$: $\text{Ca}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8$ ($M_r = 332,76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 43,31, H 4,24, N 33,68; gefunden: C 40,48, H 4,22, N 32,10.

${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,3 \text{ Eu}^{2+}$: $\text{Ca}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8$ ($M_r = 343,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 41,91, H 4,10, N 32,58; gefunden: C 35,96, H 3,67, N 27,62.

Zu den Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten der Elementaranalysen siehe Haupttext. Die Abweichungen sind auf die Phasenseparation zurückzuführen.

Mischbarkeitsuntersuchungen von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Yb^{3+}

Die jeweiligen Wirtsgitter ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ wurden durch solvensfreie Schmelzsynthese hergestellt. Hierzu wurden jeweils klein zerteilte Ca- oder Yb-Stücke (Einwaagen siehe Tabelle A1-3) mit gemörsertem 1H-Imidazol (272 mg, 4 mmol) in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 10 cm) gegeben, unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 1 h auf 225°C,

Haltezeit 24 h und innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur. Die dotierte Zusammensetzung ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]: 0,005\text{Yb}^{3+}$ wurde durch den Umsatz von $\text{Ca}_{0,995}\text{Yb}_{0,005}\text{H}_2$ mit dem Liganden 1*H*-Imidazol hergestellt.⁷ Die Reaktion ergab jeweils ein farbloses mikrokristallines Pulver. Um weitere Dotierungen bzw. Mischungen von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Yb^{3+} zu erhalten, wurde die Gesamtmenge von einem 1 mmol Metall in Form von klein zerteiltem Ca- und Yb-Stücken (Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen sind Tabelle A1-3 zu entnehmen) mit gemörsertem 1*H*-Imidazol (272 mg, 4 mmol) in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (Ø 18mm, Länge 14 cm) gegeben. Anschließend wurden durch flüssigen Stickstoff Ammoniak (206 mmol, 5 ml) einkondensiert. Beim Auftauen des Ammoniaks setzte – erkennbar durch eine tiefdunkelblaue Farbe - die Elektridbildung ein. Bei Kontakt der Elektride mit 1*H*-Imidazol erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von dunkelblau zu farblos. Nach Abreaktion der Elektride zum farblosen Produkt wurde überschüssiger Ammoniak durch Erreichen von Raumtemperatur verdampft. Die Ampulle wurde anschließend unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur innerhalb von 1 h auf 225°C, Haltezeit 24 h und innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur. Die Reaktion ergab jeweils ein farbloses, mikrokristallines Pulver.

Tab. A1-3: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Mischbarkeitsuntersuchungen von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Yb^{3+} .

Stoffmengenverhältnis $\text{Ca}^{2+} : \text{Yb}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage / mg
1,0 : 0	40 mg Ca - mg Yb
0,99 : 0,01	39,7 mg Ca 1,7 mg Yb
0,98 : 0,02	39,2 mg Ca 3,5 mg Yb
0,97 : 0,03	38,9 mg Ca 5,2 mg Yb
0,96 : 0,04	38,5 mg Ca 7 mg Yb
0,95 : 0,05	38 mg Ca 8,7 mg Yb
0 : 1,0	- mg Ca 173 mg Yb

⁷ Dieses bereits dotierte Hydrid wurde von Prof. Dr. Holger Kohlmann, Universität Leipzig, synthetisiert und der Verfasserin dieser Arbeit freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Zur Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (100% Ca^{2+}) siehe unter „Mischbarkeitsuntersuchungen von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} “.

${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$: Ausbeute 304 mg (88 %). CHN-Analyse: $\text{YbC}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 346,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 28,88, H 2,42, N 22,46; gefunden: C 30,16, H 2,76, N 21,03. MIR (ATR): (3439 w, 3122 w, 1607 w, 1493 w, 1437 w, 1419 w, 1395 w, 1309 w, 1258 w, 1234 m, 1227 m, 1139 w, 1103 w, 1076 s, 966 w, 942 s, 841 w, 817 w, 777 m, 758 m) cm^{-1} .

${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,05 \text{ Yb}^{3+}$: $\text{Ca}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8$ ($M_r = 317,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 45,46, H 4,45, N 35,35; gefunden: C 44,41, H 4,91, N 34,62.

Mischbarkeitsexperimente von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ mit Ce^{3+}

Nachfolgend sind die Einwaagen der jeweiligen Metalle für die Synthesen der Wirtsgitter und der Ce^{3+} -haltigen Zusammensetzungen in Tabelle A1-4 aufgeführt. Die Menge an 1*H*-Imidazol betrug jeweils 272 mg, 4 mmol. Die Reaktion ergab jeweils ein farbloses mikrokristallines Pulver.

Tab. A1-4: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Mischbarkeitsexperimente von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ mit Ce^{3+} .

Stoffmengenverhältnis $\text{Ca}^{2+} : \text{Ce}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage / mg	Stoffmengenverhältnis $\text{Ba}^{2+} : \text{Ce}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage / mg
1,0 : 0	40 mg Ca - mg Ce	1,0 : 0	137 mg Ba - mg Ce
0,99 : 0,01	39,7 mg Ca 1,4 mg Ce	0,99 : 0,01	136 mg Ba 1,4 mg Ce
0,95 : 0,05	38 mg Ca 7 mg Ce	0,98 : 0,02	134 mg Ba 2,8 mg Ce
0,9 : 0,1	36 mg Ca 14 mg Ce	0,97 : 0,03	133 mg Ba 4,2 mg Ce
0,8 : 0,2	32 mg Ca 28 mg Ce	0,96 : 0,04	132 mg Ba 5,6 mg Ce
Stoffmengenverhältnis $\text{Sr}^{2+} : \text{Ce}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage / mg	0,95 : 0,05	130,5 mg Ba 7 mg Ce
1,0 : 0	87,6 mg Sr - mg Ce	0,9 : 0,1	123,5 mg Ba 14 mg Ce
0,8 : 0,2	70 mg Sr 28 mg Ce	0,8 : 0,2	110 mg Ba 28 mg Ce
0 : 1,0	- mg Sr 140 mg Ce		

Zur Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (100% Ca^{2+}) siehe unter „Mischbarkeitsexperimente von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} “.

$^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$: Ausbeute 201 mg (91 %). CHN-Analyse: $\text{SrC}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 221,74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 32,5, H 2,73, N 25,27; gefunden: C 35,02, H 3,09, N 25,37. MIR (ATR): (3273 w, 3104 w, 3087 w, 1487 w, 1450 m, 1304 w, 1246 w, 1213 m, 1134 m, 1103 w, 1068 s, 923 s, 854 m, 773 s) cm^{-1} . Die Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten der Elementaranalysen sind auf evtl. nicht vollständig absublimierten Liganden zurückzuführen.

$^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$: Ausbeute 236 mg (87 %). CHN-Analyse: $\text{BaC}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 271,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 26,55, H 2,23, N 20,64; gefunden: C 27,31, H 2,31, N 20,04. MIR (ATR): (3087 w, 1481 w, 1445 s, 1420 m, 1397 w, 1303 w, 1221 m, 1214 m, 1138 m, 1096 w, 1071 s, 923 s, 840 m, 770 s) cm^{-1} .

$^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$: Ausbeute 353 mg (74 %). CHN-Analyse: $\text{CeC}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$ ($M_r = 477,51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 37,73, H 3,59, N 29,33; gefunden: C 36,62, H 3,42, N 28,24. MIR (ATR): (3352 w, 3124 m, 3022 w, 2916 w, 2825 w, 2698 w, 2614 w, 1452 s, 1419 w, 1322 w, 1304 w, 1252 w, 1231 w, 1139 w, 1073 s, 931 s, 840 m, 751 m) cm^{-1} .

$^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,05 \text{ Ce}^{3+}$: $\text{Ca}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8$ ($M_r = 315,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 45,70, H 4,47, N 35,53; gefunden: C 45,00, H 4,36, N 34,55.

$^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$: 0,2 Ce^{3+} : $\text{Sr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 232,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 31,03, H 2,60, N 24,12; gefunden: C 38,43, H 4,11, N 29,50

$^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$: 0,2 Ce^{3+} : $\text{Ba}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M_r = 271,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 26,5, H 2,22, N 20,60; gefunden: C 37,61, H 4,21, N 24,25

Zu den Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten der Elementaranalysen siehe Haupttext. Die Abweichungen sind auf die Phasenseparation zurückzuführen.

$^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5]\cdot x \text{ ImH}$ und Mischbarkeitsexperimente von $^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5]\cdot x \text{ ImH}$ ($x = 2 - 3$) mit Ce^{3+} , Eu^{2+} oder Tb^{3+}

Nachfolgend sind die Einwaagen der jeweiligen Metalle und des Liganden 1*H*-Imidazol der Synthesen der Wirtsgitter und der Mischbarkeitsexperimente in Tabelle A1-5 aufgeführt. Die Metalle (außer Eu) wurden mit Hg-aktiviert, dafür wurde über eine Pasteurpipette 1 Tropfen Hg (20 - 30 mg, 0,1 - 0,15 mmol) zum Reaktionsansatz gegeben. Die Reaktion ergab jeweils

ein farbloses mikrokristallines Pulver, im Fall von ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ ein gelbes mikrokristallines Pulver.

Tab. A1-5: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Mischbarkeitsexperimente von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) mit Ce^{3+} , Eu^{2+} oder Tb^{3+} .

Stoffmengenverhältnis $\text{La}^{3+} : \text{Ce}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1H-Imidazol
1,0 : 0	139 mg La - mg Ce	5mmol, 340 mg
0,99 : 0,01	137,5 mg La 1,4 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,95 : 0,05	132 mg La 7 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,9 : 0,1	125 mg La 14 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,7 : 0,3	97 mg La 42 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,5 : 0,5	69 mg La 70 mg Ce	5mmol, 340 mg
Stoffmengenverhältnis $\text{La}^{3+} : \text{Tb}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage	Einwaage 1H-Imidazol
0,99 : 0,01	137,5 mg La 1,6 mg Tb	5mmol, 340 mg
0,95 : 0,05	132 mg La 8 mg Tb	5mmol, 340 mg
0,9 : 0,1	125 mg La 16 mg Tb	5mmol, 340 mg
0 : 1,0	- mg La 159 mg Tb	3 mmol, 204 mg
Stoffmengenverhältnis $\text{La}^{3+} : \text{Eu}^{2+} / \text{mmol}$	Einwaage	Einwaage 1H-Imidazol
0,95 : 0,05	132 mg La 7,5 mg Eu	5mmol, 340 mg
0,9 : 0,1	125 mg La 15 mg Eu	5mmol, 340 mg

${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$): Ausbeute 483 mg ($\approx 50\%$). MIR (ATR): (3363 w, 3124 w, 3017 w, 2916 w, 2820 w, 2702 w, 2616 w, 1531 w, 1455 m, 1418 w, 1322 w, 1304 w, 1250 w, 1229 w, 1141 w, 1061 s, 931 m, 834 m, 752 m) cm^{-1} .

Tab. A1-6: CHN-Analysenergebnisse von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) mit Variation der Anzahl der intercalierten ImH-Moleküle. Näheres dazu findet sich auch im Haupttext, Kapitel 3.3.3.

	Berechnet / %	Gefunden / %
${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot \text{ImH}$ $\text{La}_4\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_{36}$	C 36,67, H 3,42, N 28,51	C 37,82, H 3,68, N 29,62
${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot 2\text{ImH}$ $\text{La}_4\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$	C 37,27, H 3,51, N 28,97	
${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot 3\text{ImH}$ $\text{La}_4\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_{40}$	C 37,83, H 3,60, N 29,41	

${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$: Ausbeute 304 mg (88 %). CHN-Analyse: $\text{TbC}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 360,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,02, H 2,52, N 23,34; gefunden: C 29,27, H 2,68, N 22,77. MIR (ATR): (3124 m, 3093 w, 3043 m, 3010 m, 2699 m, 1449 w, 1072 m, 1057 m, 937 m, 756 m) cm^{-1} .

Zur Synthese und Charakterisierung von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (100% Ce^{3+}) und ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (100% Eu^{2+}) siehe unter „Mischbarkeitsexperimente von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} sowie Mischbarkeitsexperimente von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ mit Ce^{3+} “.

Zur Berechnung der Elementaranalysen wurden in Einklang mit der Strukturmodellierung zwei intercalierte ImH-Moleküle in ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5]\cdot 2 \text{ ImH}$ angenommen.

$\text{La}_{3.96}\text{Ce}_{0.04}\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1837,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,27, H 3,51, N 28,97; gefunden: C 37,50, H 3,65, N 28,36.

$\text{La}_{3.8}\text{Ce}_{0.2}\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1837,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,26, H 3,51, N 28,97; gefunden: C 37,54, H 3,66, N 27,98.

$\text{La}_{3.6}\text{Ce}_{0.4}\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1837,49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,26, H 3,51, N 28,97; gefunden: C 37,21, H 3,67, N 27,93.

$\text{La}_{2.8}\text{Ce}_{1.2}\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1838,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,24, H 3,51, N 28,95; gefunden: C 37,34, H 3,53, N 29,20.

$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1839,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,22, H 3,51, N 28,94; gefunden: C 37,72, H 3,55, N 29,32.

$\text{La}_{3.8}\text{Eu}_{0.2}\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1839,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,22, H 3,51, N 28,93; gefunden: C 37,86, H 3,67, N 28,93.

$\text{La}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1842,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,16, H 3,50, N 28,89; gefunden: C 37,39, H 3,51, N 28,86.

$\text{La}_{3.96}\text{Tb}_{0.04}\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1837,81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,25, H 3,51, N 28,96; gefunden: C 36,84, H 3,80, N 28,63.

$\text{La}_{3.8}\text{Tb}_{0.2}\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1841,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,19, H 3,50, N 28,91; gefunden: C 35,93, H 3,78, N 27,98.

$\text{La}_{3.6}\text{Tb}_{0.4}\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{N}_{38}$ ($M_r = 1845,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Berechnet: C 37,11, H 3,50, N 28,85; gefunden: C 37,24, H 3,78, N 29,35.

${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ sowie Mischbarkeitsexperimente von Gd-Imidazolaten mit Tb^{3+} , Eu^{2+} oder Ce^{3+}

Nachfolgend sind die Einwaagen der jeweiligen Metalle und des Liganden 1*H*-Imidazol der Synthesen der Wirtsgitter und der Mischbarkeitsexperimente in Tabelle A1-7 aufgeführt. Die Metalle (außer reines Eu) wurden mit Hg aktiviert, dafür wurde über eine Pasteurpipette 1 Tropfen Hg (20 - 30 mg, 0,1 - 0,15 mmol) zum Reaktionsansatz gegeben. Die Reaktion ergab jeweils ein farbloses mikrokristallines Pulver.

Tab. A1-7: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Mischbarkeitsexperimente von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_2(\text{ImH})_6] \cdot 1,5 \text{ ImH}$ und ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ mit Tb^{3+} , Eu^{2+} oder Ce^{3+} .

Stoffmengenverhältnis $\text{Gd}^{3+} : \text{Tb}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1<i>H</i>-Imidazol
1,0 : 0	157 mg Gd - mg Tb	5mmol, 340 mg
0,99 : 0,01	156 mg Gd 1,6 mg Tb	5mmol, 340 mg
0,9 : 0,1	142 mg Gd 16 mg Tb	5mmol, 340 mg
0,7 : 0,3	110 mg Gd 48 mg Tb	5mmol, 340 mg
0,5 : 0,5	79 mg Gd 79 mg Tb	5mmol, 340 mg
Stoffmengenverhältnis $\text{Gd}^{3+} : \text{Eu}^{2+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1<i>H</i>-Imidazol
1,0 : 0	157 mg Gd - mg Eu	5mmol, 340 mg
0,99 : 0,01	156 mg Gd 1,5 mg Eu	5mmol, 340 mg
0,95 : 0,05	149 mg Gd 7,5 mg Eu	5mmol, 340 mg
0,9 : 0,1	142 mg Gd 15 mg Eu	5mmol, 340 mg
0,8 : 0,2	126 mg Gd 30 mg Eu	5mmol, 340 mg
0,5 : 0,5	79 mg Gd 76 mg Eu	5mmol, 340 mg
Stoffmengenverhältnis $\text{Gd}^{3+} : \text{Ce}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1<i>H</i>-Imidazol
1,0 : 0	157 mg Gd - mg Ce	5mmol, 340 mg
0,99 : 0,01	156 mg Gd 1,4 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,95 : 0,05	149 mg Gd 7 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,9 : 0,1	142 mg Gd 14 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,8 : 0,2	126 mg Gd 28 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,7 : 0,3	110 mg Gd 42 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,5 : 0,5	79 mg Gd 70 mg Ce	5mmol, 340 mg

${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH}$: Ausbeute 358 mg (42%). CHN-Analyse: $\text{Gd}_2\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_{16}$ ($M_r = 853,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 33,63, H 3,53, N 26,15; gefunden: C 34,73, H 3,72, N 27,56. MIR (ATR): (3367 w, 3124 m, 3016 m, 2913 m, 2791 m, 2699 m, 2614 s, 1668 w, 1454 m, 1325 w, 1307 w, 1262 w, 1231 w, 1146 w, 1076 s, 1056 s, 934 s, 896 w, 840 m, 752 s) cm^{-1} .

${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$: Ausbeute 304 mg (85 %). CHN-Analyse: $\text{GdC}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 358,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,16, H 2,53, N 23,44; gefunden: C 30,23, H 3,12, N 22,29. MIR (ATR): (3105 w, 1593 w, 1460 m, 1417 w, 1393 w, 1308 w, 1229 m, 1135 w, 1107 w, 1070 s, 962 w, 937 m, 852 w, 754 m) cm^{-1} .

$\text{Gd}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 358,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,15, H 2,53, N 23,44; gefunden: C 30,61, H 3,44, N 21,77.

$\text{Gd}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 359,30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,09, H 2,52, N 23,39; gefunden: C 29,12, H 2,83, N 22,73.

$\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 355,82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,38, H 2,55, N 23,62; gefunden: C 27,83, H 2,63, N 21,69.

Zu den Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten der Elementaranalysen siehe Haupttext. Die Abweichungen sind auf die Phasenseparation zurückzuführen.

Tab. A1-8: CHN-Analysenergebnisse den Bulkmaterialien aus den Umsetzungen von Gd, Ce und 1*H*-Imidazol. Näheres dazu findet sich im Haupttext, Kapitel 3.3.4.1.

Stoffmengenverhältnis $\text{Gd}^{3+}:\text{Ce}^{3+}$	Postulierte Zusammensetzung	Berechnet	Gefunden
0,95 : 0,05	${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH} : 0,05 \text{ Ce}^{3+}$, $\text{Gd}_{1,90}\text{Ce}_{0,10}\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_{16}$	C 33,86, H 3,08, N 26,32	C 35,56, H 3,49, N 27,87
0,9 : 0,1	${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$: 0,1 Ce^{3+} , $\text{Gd}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 30,30, H 2,54, N 23,56	C 28,33, H 2,56, N 22,33
0,8 : 0,2	${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$: 0,2 Ce^{3+} , $\text{Gd}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 30,45, H 2,55, N 23,67	C 31,91, H 3,06 N 24,69
0,7 : 0,3	${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$: 0,3 Ce^{3+} , $\text{Gd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 30,60, H 2,57, N 23,79	C 31,65, H 3,06, N 25,04
0,5 : 0,5	${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5 \text{ ImH} : 0,5 \text{ Ce}^{3+}$, $\text{Gd}_1\text{Ce}_1\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_{16}$	C 34,48, H 3,13, N 26,81	C 33,78 H 3,73 N 26,50

Zur Synthese und Charakterisierung von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (100% Ce^{3+}), ${}^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (100% Eu^{2+}) und ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (100% Tb^{3+}) siehe unter „Mischbarkeitsexperimente von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ mit Eu^{2+} sowie Mischbarkeitsexperimente von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ mit Ce^{3+} und Mischbarkeitsexperimente von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5] \cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) mit Tb^{3+} “.

${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ und Mischbarkeitsexperimente von ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ mit Tb^{3+} , Sm^{3+} oder Dy^{3+}

Nachfolgend die Einwaagen der jeweiligen Metalle und des Liganden 1*H*-Imidazol der Synthesen der Wirtsgitter und der Mischbarkeitsexperimente in Tabelle A1-9 aufgeführt. Die Metalle wurden mit Hg aktiviert, dafür wurde über eine Pasteurpipette 1 Tropfen Hg (20 - 30 mg, 0,1 - 0,15 mmol) zum Reaktionsansatz gegeben. Die Reaktion ergab jeweils ein farbloses mikrokristallines Pulver.

Tab. A1-9: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Dotierungen von ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ mit Sm^{3+} , Tb^{3+} oder Dy^{3+} .

Stoffmengenverhältnis $\text{Y}^{3+} : \text{Sm}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
0,99 : 0,01	88 mg Y 1,5 mg Sm	4 mmol, 272 mg
0,95 : 0,05	84 mg Y 7,5 mg Sm	4 mmol, 272 mg
0,9 : 0,1	80 mg Y 15 mg Sm	4 mmol, 272 mg
0,8 : 0,2	71 mg Y 30 mg Sm	4 mmol, 272 mg
0 : 1,0	- mg Y 150 mg Sm	5 mmol, 340 mg
Stoffmengenverhältnis $\text{Y}^{3+} : \text{Tb}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
1,0 : 0	89 mg Y - mg Tb	4 mmol, 272 mg
0,99 : 0,01	88 mg Y 1,6 mg Tb	4 mmol, 272 mg
0,95 : 0,05	84 mg Y 8 mg Tb	4 mmol, 272 mg
0,9 : 0,1	80 mg Y 16 mg Tb	4 mmol, 272 mg
0,8 : 0,2	71 mg Y 32 mg Tb	4 mmol, 272 mg
Stoffmengenverhältnis $\text{Y}^{3+} : \text{Dy}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
0,99 : 0,01	88 mg Y 1,6 mg Dy	4 mmol, 272 mg
0,95 : 0,05	84 mg Y 8 mg Dy	4 mmol, 272 mg
0,9 : 0,1	80 mg Y 16 mg Dy	4 mmol, 272 mg
0,8 : 0,2	71 mg Y 32 mg Dy	4 mmol, 272 mg
0 : 1,0	- mg Y 163 mg Dy	4 mmol, 272 mg

${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$: Ausbeute 258 mg (53 %). CHN-Analyse: $\text{SmC}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$ ($M_r = 487,73 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 36,94, H 3,51, N 28,72; gefunden: C 34,94, H 3,38, N 27,23. MIR (ATR): (3364 w, 3125 w, 3025 w, 2917 w, 2840 w, 2615 w, 1529 w, 1454 m, 1419 w, 1322 w, 1254 w, 1231 w, 1143 w, 1061 s, 933 s, 835 w, 747 m) cm^{-1} .

${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$: Ausbeute 270 mg (93 %). CHN-Analyse: $\text{YC}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 290,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 37,26, H 3,13, N 28,97; gefunden: C 36,97, H 3,12, N 28,97. MIR (KBr): (3413 w, 3109 w, 2918 w, 2715 w, 1691 w, 1594 w, 1464 s, 1309 m, 1231 m, 1139 m, 1109 m, 1076 s, 940 s, 857 m, 759 m, 676 s) cm^{-1} .

${}^3[\text{Dy}(\text{Im})_3]$: Ausbeute 316 mg (87 %). CHN-Analyse: $\text{DyC}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 363,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 29,72, H 2,49, N 23,11; gefunden: C 31,43, H 2,94, N 23,30. MIR (ATR): (3123 w, 3016 w, 2913 w, 1460 m, 1308 w, 1253 w, 1230 m, 1137 w, 1079 s, 937 s, 841 w, 755 m) cm^{-1} .

Zur Synthese und Charakterisierung von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (100% Tb^{3+}) siehe unter „Mischbarkeitsexperimente von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5]\cdot x\text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) mit Tb^{3+} “.

$\text{Y}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 293,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 36,82, H 3,09, N 28,62; gefunden: C 36,05, H 3,76, N 28,00.

$\text{Y}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 297,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 36,38, H 3,05, N 28,29; gefunden: C 35,53, H 3,37, N 30,84.

$\text{Y}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 304,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 35,54, H 2,98, N 27,63; gefunden: C 34,31, H 2,87, N 27,36.

$\text{Y}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 293,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 36,87, H 3,09, N 28,66; gefunden: C 35,99, H 3,05, N 28,60.

$\text{Y}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 296,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 36,49, H 3,06, N 28,37; gefunden: C 34,39, H 3,17, N 26,75.

$\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 302,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 35,75, H 3,00, N 27,79; gefunden: C 34,88, H 3,84, N 27,09.

$\text{Y}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 293,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 36,79, H 3,09, N 28,60; gefunden: C 36,77, H 3,85, N 27,63.

$\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 297,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 36,34, H 3,05, N 28,25; gefunden: C 35,64, H 3,86, N 26,91.

$\text{Y}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 304,83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 35,46, H 2,98, N 27,57; gefunden: C 34,13, H 3,03, N 26,09.

Mischbarkeitsexperimente von ${}^3\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ mit Ce^{3+} oder/und mit Sm^{3+}

Nachfolgend sind die Einwaagen der jeweiligen Metalle und des Liganden 1*H*-Imidazol der Synthesen der Wirtsgitter und der Mischbarkeitsexperimente Tabelle A1-10 und Tabelle A1-11 aufgeführt. Die Metalle wurden mit Hg aktiviert, dafür wurde über eine Pasteurpipette 1 Tropfen Hg (20-30 mg, 0,1-0,15 mmol) zum Reaktionsansatz gegeben. Die Reaktion ergab jeweils ein farbloses mikrokristallines Pulver.

Tab. A1-10: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Mischbarkeitsexperimente von ${}^3\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ mit Ce^{3+} oder mit Sm^{3+} oder einer Kombination aus beiden $\text{Ce}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$.

Stoffmengenverhältnis $\text{Ce}^{3+} : \text{Tb}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
0,5 : 0,5	70 mg Ce 79,5 mg Tb	4mmol, 272 mg
0,3 : 0,7	42 mg Ce 111 mg Tb	4mmol, 272 mg
0,2 : 0,8	28 mg Ce 127 mg Tb	4mmol, 272 mg
0,1 : 0,9	14 mg Ce 143 mg Tb	4mmol, 272 mg
0,05 : 0,95	7 mg Ce 151 mg Tb	4mmol, 272 mg
Stoffmengenverhältnis $\text{Tb}^{3+} : \text{Sm}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
0,99 : 0,01	157 mg Tb 1,5 mg Sm	4mmol, 272 mg
0,95 : 0,05	151 mg Tb 7,5 mg Sm	4mmol, 272 mg
0,9 : 0,1	143 mg Tb 15 mg Sm	4mmol, 272 mg
0,8 : 0,2	127 mg Tb 30 mg Sm	4mmol, 272 mg
0,5 : 0,5	79 mg Tb 75 mg Sm	4mmol, 272 mg

Tab. A1-11: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Mischbarkeitsexperimente von ${}^3\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ mit Ce^{3+} und Sm^{3+} .

Stoffmengenverhältnis $\text{Tb}^{3+} : \text{Ce}^{3+} : \text{Sm}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
0,95 : 0,04 : 0,01	151 mg Tb 5,6 mg Ce 1,5 mg Sm	4mmol, 272 mg
0,95 : 0,03 : 0,02	151 mg Tb 4,2 mg Ce 3 mg Sm	4mmol, 272 mg
0,95 : 0,02 : 0,03	151 mg Tb 2,8 mg Ce 4,5 mg Sm	4mmol, 272 mg
0,9 : 0,05 : 0,05	143 mg Tb 7 mg Ce 7,5 mg Sm	4mmol, 272 mg

Zur Synthese und Charakterisierung von ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (100% Tb^{3+}) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (100% Ce^{3+}) und ${}^3[\text{Sm}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (100% Sm^{3+}) siehe unter „Mischbarkeitsexperimente von ${}^3[\text{La}_4(\text{Im})_{12}(\text{ImH})_5]\cdot x \text{ImH}$ ($x = 2 - 3$) mit Tb^{3+} sowie Mischbarkeitsexperimente von ${}^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und ${}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ mit Ce^{3+} und Mischbarkeitsexperimente von ${}^3[\text{Y}(\text{Im})_3]$ mit Sm^{3+} “.

$\text{Tb}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 356,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,33, H 2,55 N 23,58; gefunden: C 28,92, H 2,59, N 22,94.

$\text{Tb}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 358,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,49, H 2,56 N 23,71; gefunden: C 31,72, H 3,25, N 24,95.

$\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 350,73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,82, H 2,59 N 23,96; gefunden: C 33,04, H 2,75, N 24,45.

Zu den Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten der Elementaranalysen siehe Haupttext. Die Abweichungen sind auf die Phasenseparation zurückzuführen.

$\text{Tb}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 358,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,05, H 2,52 N 23,36; gefunden: C 31,93, H 2,84, N 23,01.

$\text{Tb}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 359,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,09, H 2,52 N 23,39; gefunden: C 30,12, H 2,63, N 23,04.

$\text{Tb}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 358,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,16, H 2,53 N 23,45; gefunden: C 29,53, H 2,63, N 23,01.

$\text{Tb}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 355,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,38, H 2,53 N 23,62; gefunden: C 33,35, H 3,76, N 24,72.

Zu den Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten der Elementaranalysen siehe Haupttext. Die Abweichungen sind auf die Phasenseparation zurückzuführen.

$\text{Tb}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Sm}_{0.05}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 358,77 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,13, H 2,53 N 23,42; gefunden: C 29,07, H 2,54, N 21,93.

$\text{Tb}_{0.95}\text{Ce}_{0.04}\text{Sm}_{0.01}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 359,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,09, H 2,52 N 23,39; gefunden: C 28,96, H 2,61, N 22,55.

$\text{Tb}_{0.95}\text{Ce}_{0.03}\text{Sm}_{0.02}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$ ($M_r = 359,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,08, H 2,52 N 23,38; gefunden: C 29,27, H 2,68, N 22,77.

Tb_{0,95}Ce_{0,02}Sm_{0,03}C₉H₉N₆ ($M_r = 359,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 30,07, H 2,52 N 23,38; gefunden: C 28,33, H 2,56, N 22,11.

Untersuchungen zur Mischbarkeit von Imidazolaten von Pr, Nd, Ce mit Sm³⁺ oder mit Ce³⁺

Nachfolgend sind die Einwaagen der Umsetzungen der Metalle Pr, Nd und Ce sowie Kombination der Metalle Pr/Ce, Nd/Ce und Ce/Sm und dem Liganden 1*H*-Imidazol in Tabellen A1-12, A1-13 und A1-15 aufgeführt. Die Metalle wurden mit Hg aktiviert, dafür wurde über eine Pasteurpipette 1 Tropfen Hg (20 - 30 mg, 0,1 - 0,15 mmol) zum Reaktionsansatz gegeben. Die Reaktion ergab jeweils ein farbloses mikrokristallines Pulver.

Tab. A1-12: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Umsetzungen von Pr, Ce und 1*H*-Imidazol.

Stoffmengenverhältnis Pr ³⁺ : Ce ³⁺ / mmol	Einwaage Metalle	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
1,0 : 0	141 mg Pr - mg Ce	5mmol, 340 mg
0,99 : 0,01	139,5 mg Pr 1,4 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,95 : 0,05	134 mg Pr 7 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,9 : 0,1	127 mg Pr 14 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,8 : 0,2	113 mg Pr 28 mg Ce	5mmol, 340 mg
Stoffmengenverhältnis Pr ³⁺ : Ce ³⁺ / mmol	Einwaage Metalle	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
0,7 : 0,3	99 mg Pr 42 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,5 : 0,5	70 mg Pr 70 mg Ce	5mmol, 340 mg
0 : 1,0	- mg Pr 140 mg Ce	5mmol, 340 mg

Pr(Im)₃/x ImH: Ausbeute 306 mg ($\approx 64 \%$). CHN-Analyse: PrC₁₅H₁₇N₁₀ ($M_r \approx 478,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 37,67, H 3,58, N 29,29; gefunden: C 37,03, H 3,58, N 28,56. MIR (ATR): (3377 w, 3124 w, 3019 w, 2914 w, 2819 m, 2615 w, 1532 w, 1486 w, 1454 m, 1324 w, 1305 w, 1252 w, 1230 m, 1139 m, 1058 s, 932 s, 841 m, 753 m) cm⁻¹.

Eine Übersicht über die Elementaranalysenergebnisse der Pr/Ce-Imidazolatsphasen sowie Variation der Summenformeln bzgl. der intercalierten ImH-Moleküle befindet sich im Haupttext, Kapitel 3.3.7.

Tab. A4-13: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Umsetzungen von Nd, Ce und 1*H*-Imidazol.

Stoffmengenverhältnis Nd ³⁺ : Ce ³⁺ / mmol	Einwaage Metalle	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
1,0 : 0	144 mg Nd - mg Ce	5mmol, 340 mg
0,99 : 0,01	143 mg Nd 1,4 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,95 : 0,05	137 mg Nd 7 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,9 : 0,1	130 mg Nd 14 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,8 : 0,2	115 mg Nd 28 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,7 : 0,3	101 mg Nd 42 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,5 : 0,5	72 mg Nd 70 mg Ce	5mmol, 340 mg
0,4 : 0,6	58 mg Nd 70 mg Ce	5mmol, 340 mg
0 : 1,0	- mg Nd 140 mg Ce	5mmol, 340 mg

$^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$: Ausbeute 216 mg (45 %). CHN-Analyse: NdC₁₅H₁₇N₁₀ (M_r = 481,63 g·mol⁻¹): Berechnet: C 37,41, H 3,56, N 29,08; gefunden: C 38,82, H 3,72, N 27,08. MIR (ATR): (3124 m, 3101 m, 3016 m, 2912 s, 2698 s, 2614 s, 1668 w, 1543 w, 1483 m, 1449 m, 1325, 1262 w, 1146 w, 1099 w, 1056 s, 933 s, 895 w, 840 m, 827 m, 753 s) cm⁻¹.

Tab. A-4-14: Übersicht über die Elementaranalysenergebnisse der Nd/Ce-Imidazolaphasen sowie Variation der Summenformeln bzgl. der intercalierten ImH-Moleküle.

Stoffmengenverhältnis Nd ³⁺ : Ce ³⁺	Postulierte Zusammensetzung	Soll C, H, N in %	Gefunden C, H, N %
0,95 : 0,05	$^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 5%Ce ³⁺ Nd _{0,95} Ce _{0,05} C ₁₅ H ₁₇ N ₁₀	C 37,43, H 3,56, N 29,10	C 34,88, H 3,39, N 27,17
	$^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ mit 5%Ce ³⁺ Nd _{0,95} Ce _{0,05} C ₁₂ H ₁₃ N ₈	C 34,87, H 3,17, N 27,11	
	Nd(Im) ₃ mit 5%Ce ³⁺ Nd _{0,95} Ce _{0,05} C ₉ H ₉ N ₆	C 31,31, H 2,63, N 24,34	
0,9 : 0,1	$^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 10%Ce ³⁺ Nd _{0,9} Ce _{0,1} C ₁₅ H ₁₇ N ₁₀	C 37,44, H 3,56, N 29,11	C 35,31, H 3,43, N 27,51
	$^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ mit 10%Ce ³⁺ Nd _{0,9} Ce _{0,1} C ₁₂ H ₁₃ N ₈	C 34,89, H 3,17, N 27,12	
	Nd(Im) ₃ mit 10%Ce ³⁺ Nd _{0,9} Ce _{0,1} C ₉ H ₉ N ₆	C 31,33, H 2,63, N 24,36	
0,8 : 0,2	$^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit 20%Ce ³⁺ Nd _{0,8} Ce _{0,2} C ₁₅ H ₁₇ N ₁₀	C 37,47, H 3,56, N 29,13	C 32,94, H 3,25, N 25,31
	$^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ mit 20%Ce ³⁺ Nd _{0,8} Ce _{0,2} C ₁₂ H ₁₃ N ₈	C 34,92, H 3,17, N 27,15	
	Nd(Im) ₃ mit 20%Ce ³⁺ Nd _{0,8} Ce _{0,2} C ₉ H ₉ N ₆	C 31,37, H 2,63, N 24,39	

Stoffmengenverhältnis $\text{Nd}^{3+} : \text{Ce}^{3+}$	Postulierte Zusammensetzung	Soll C, H, N in %	Gefunden C, H, N %
0,7 : 0,3	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 30% Ce^{3+} , $\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$	C 37,51, H 3,57, N 29,16	C 32,74, H 3,15, N 25,34
	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 30% Ce^{3+} , $\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8$	C 34,96, H 3,18, N 27,18	
	$\text{Nd}(\text{Im})_3$ mit 30% Ce^{3+} , $\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 31,40, H 2,64, N 24,42	
0,5 : 0,5	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 50% Ce^{3+} , $\text{Nd}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$	C 37,57, H 3,57, N 29,21	C 31,03, H 3,29, N 23,47
	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 50% Ce^{3+} , $\text{Nd}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8$	C 35,03, H 3,18, N 27,23	
	$\text{Nd}(\text{Im})_3$ mit 50% Ce^{3+} , $\text{Nd}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 31,48, H 2,64, N 24,47	
0,4 : 0,6	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 5% Ce^{3+} , $\text{Nd}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$	C 37,60, H 3,58, N 29,23	C 32,45, H 2,50, N 26,71
	${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 5% Ce^{3+} , $\text{Nd}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8$	C 35,06, H 3,19, N 27,26	
	$\text{Nd}(\text{Im})_3$ mit 5% Ce^{3+} , $\text{Nd}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 31,52, H 2,64, N 24,50	

Tab. A1-15: Stoffmengenverhältnisse sowie Einwaagen der Umsetzungen von Ce, Sm und 1*H*-Imidazol.

Stoffmengenverhältnis $\text{Ce}^{3+} : \text{Sm}^{3+} / \text{mmol}$	Einwaage Metalle	Einwaage 1 <i>H</i> -Imidazol
1,0 : 0	140 mg Ce - mg Sm	5mmol, 340 mg
0,9 : 0,1	126 mg Ce 15 mg Sm	5mmol, 340 mg
0,8 : 0,2	112 mg Ce 30 mg Sm	5mmol, 340 mg
0,7 : 0,3	98 mg Ce 45 mg Sm	5mmol, 340 mg
0,5 : 0,5	70 mg Ce 75 mg Sm	5mmol, 340 mg
0,2 : 0,8	28 mg Ce 120 mg Sm	5mmol, 340 mg
0,1 : 0,9	14 mg Ce 135 mg Sm	5mmol, 340 mg
0,05 : 0,95	7 mg Ce 143 mg Sm	5mmol, 340 mg
0 : 1,0	- mg Ce 150 mg Sm	5mmol, 340 mg

Tab. A-4-16: Übersicht über die Elementaranalysergebnisse der Sm/Ce-Imidazolphasen sowie Variation der Summenformeln bzgl. der intercalierten ImH-Moleküle.

Stoffmengenverhältnis $\text{Ce}^{3+} : \text{Sm}^{3+}$	Postulierte Zusammensetzung	Soll C, H, N in %	Gefunden C, H, N %
0,9 : 0,1	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 10% Sm^{3+} , $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}$	C 37,65, H 3,58, N 29,27	C 36,36, H 3,72, N 28,41
	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 10% Sm^{3+} , $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8$	C 35,12, H 3,19, N 27,30	
	$\text{Ce}(\text{Im})_3$ mit 10% Sm^{3+} , $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6$	C 31,58, H 2,65, N 24,55	

Stoffmengen- verhältnis Ce ³⁺ : Sm ³⁺	Postulierte Zusammensetzung Soll C, H, N in %	Gefunden C, H, N %
0,8 : 0,2	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 20% Sm ³⁺ , Ce _{0.8} Sm _{0.2} C ₁₅ H ₁₇ N ₁₀	C 37,57, H 3,57, N 29,21
	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 20% Sm ³⁺ , Ce _{0.8} Sm _{0.2} C ₁₂ H ₁₃ N ₈	C 35,03, H 3,18, N 27,23
	Ce(Im) ₃ mit 20% Sm ³⁺ , Ce _{0.8} Sm _{0.2} C ₉ H ₉ N ₆	C 31,48, H 2,64, N 24,47
0,7 : 0,3	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 30% Sm ³⁺ , Ce _{0.7} Sm _{0.3} C ₁₅ H ₁₇ N ₁₀	C 37,49, H 3,57, N 29,15
	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 30% Sm ³⁺ , Ce _{0.7} Sm _{0.3} C ₁₂ H ₁₃ N ₈	C 34,94, H 3,18, N 27,17
	Ce(Im) ₃ mit 30% Sm ³⁺ , Ce _{0.7} Sm _{0.3} C ₉ H ₉ N ₆	C 31,39, H 2,63, N 24,40
0,5 : 0,5	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 50% Sm ³⁺ , Ce _{0.5} Sm _{0.5} C ₁₅ H ₁₇ N ₁₀	C 37,33, H 3,55, N 29,02
	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 50% Sm ³⁺ , Ce _{0.5} Sm _{0.5} C ₁₂ H ₁₃ N ₈	C 34,77, H 3,16, N 27,03
	Ce(Im) ₃ mit 50% Sm ³⁺ , Ce _{0.5} Sm _{0.5} C ₉ H ₉ N ₆	C 31,20, H 2,62, N 24,26
0,2 : 0,8	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 80% Sm ³⁺ , Ce _{0.2} Sm _{0.8} C ₁₅ H ₁₇ N ₁₀	C 37,10, H 3,53, N 28,84
	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 80% Sm ³⁺ , Ce _{0.2} Sm _{0.8} C ₁₂ H ₁₃ N ₈	C 34,51, H 3,14, N 26,83
	Ce(Im) ₃ mit 80% Sm ³⁺ , Ce _{0.2} Sm _{0.8} C ₉ H ₉ N ₆	C 30,93, H 2,60, N 24,04
0,1 : 0,9	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 90% Sm ³⁺ , Ce _{0.1} Sm _{0.9} C ₁₅ H ₁₇ N ₁₀	C 37,02, H 3,52, N 28,78
	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 90% Sm ³⁺ , Ce _{0.1} Sm _{0.9} C ₁₂ H ₁₃ N ₈	C 34,43, H 3,13, N 26,77
	Ce(Im) ₃ mit 90% Sm ³⁺ , Ce _{0.1} Sm _{0.9} C ₉ H ₉ N ₆	C 30,84, H 2,59, N 23,97
0,05 : 0,95	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ mit 95% Sm ³⁺ , Ce _{0.05} Sm _{0.95} C ₁₅ H ₁₇ N ₁₀	C 36,98, H 3,52, N 28,75
	${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]$ mit 95% Sm ³⁺ , Ce _{0.05} Sm _{0.95} C ₁₂ H ₁₃ N ₈	C 34,39, H 3,43, N 26,73
	Ce(Im) ₃ mit 95% Sm ³⁺ , Ce _{0.05} Sm _{0.95} C ₉ H ₉ N ₆	C 30,79, H 2,58, N 23,94

Darstellung von Komplexen und Koordinationspolymeren mit den Erdalkalimetallen (Mg, Ca, Sr und Ba) sowie dem Lanthanidmetall Europium und dem Liganden 1*H*-Benzimidazol

Die nachfolgend beschriebenen Synthesen erfolgten durch die Umsetzung des Liganden 1*H*-Benzimidazol mit den elementaren Metallen mittels solvensfreier Schmelzsynthese. Überschüssiger Ligand wurde nach erfolgter Reaktion durch Absublimation in Doppelkammerampullen bei 185°C für 24 h entfernt.

$\infty[\text{Mg}(\text{BIm})_2]$

Mg-Chips wurden im Argon-Gegenstrom mit 0,1 mol HCl von MgO befreit und anschließend je dreimal mit dest. Wasser und Aceton abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde gereinigtes Mg (24 mg, 1 mmol) zu gemörsertem 1*H*-Benzimidazol (591 mg, 5 mmol) in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 14 cm) gegeben und die Ampulle wurde unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einem waagerechten Korundröhrenofen so positioniert, dass ein Ende der Ampulle ca. 2 cm aus dem Ofen herausragte. Die Ampulle wurde danach folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur mit 100 °C/h auf 175°C, innerhalb von 48 h auf 285°C, Haltezeit 72 h, mit 1°C/h auf 245°C, mit 1°C/h auf 285°C, Haltezeit 72 h, mit 1°C/h auf 230°C und anschließend mit 50°C/h wieder auf Raumtemperatur. Die Reaktion ergab ein farbloses mikrokristallines Pulver sowie farblose blockartige Kristalle. Ausbeute 143 mg (55 %). CHN-Analyse: $\text{MgC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$ ($M_r = 258,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 65,03, H 3,90, N 21,97; gefunden: C 64,97, H 4,13, N 21,83. MIR (KBr): (3398 vw, 3074 w, 3026 w, 2851 w, 2715 w, 2489 w, 1932 w, 1895 w, 1785 m, 1674 w, 1599 m, 1465 vs, 1364 m, 1385 m, 1299 m, 1272 m, 1242 m, 1203 m, 1185 m, 1153 m, 1111 m, 941 m, 925 m, 904 s, 776 m, 649 s, 551 s, 425 s) cm^{-1} .

 $[\text{Ca}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$

Klein zerteilte Ca-Stücke (0,5 mmol, 20 mg) wurden zu gemörsertem 1*H*-Benzimidazol (354 mg, 3 mmol) in eine ausgeheizte Duran®-Glasampulle (\varnothing 10mm, Länge 8 cm) gegeben, diese wurde unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und anschließend in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur mit 20 °C/h auf 170°C, mit 20 °C/h auf 190°C, Haltezeit 168 h, mit 2 °C/h auf 170°C und anschließend mit 20 K/h wieder auf Raumtemperatur. Die Reaktion ergab ein farbloses mikrokristallines Pulver sowie farblose blockartige Kristalle. Ausbeute 345 mg (92 %). CHN-Analyse: $\text{CaC}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_{12}$ ($M_r = 746,89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Berechnet: C 67,36, H 4,85, N 22,44; gefunden: C 67,44, H 4,44, N 22,69. MIR (KBr): (3354 s, 3127 w, 3093 w, 3046 w, 2957 w, 2788 w, 2501 w, 1905 w, 1782 w, 1620 w, 1591 m, 1515 w, 1434 m, 1397 s, 1350 m, 1295 m, 1267 s, 1239 s, 1218 m, 1196 m, 1173 s, 975 m, 929 m, 886 s, 771 s, 747 s, 664 s, 467 s, 425 s) cm^{-1} .

[Sr(BIm)₂(BImH)₄]

Klein zerteilte Sr-Stücke (0,5 mmol, 44 mg) wurden zu gemörsertem 1*H*-Benzimidazol (354 mg, 3 mmol) in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle (∅ 10mm, Länge 8 cm) gegeben, diese wurde unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und anschließend in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur mit 20 °C/h auf 170°C, mit 20 °C/h auf 190°C, Haltezeit 168 h, mit 2 °C/h auf 170°C und anschließend mit 20 K/h wieder auf Raumtemperatur. Die Reaktion ergab ein farbloses mikrokristallines Pulver. Ausbeute 347 mg (87 %). CHN-Analyse: SrC₄₂H₃₄N₁₂ (M_r = 794,43 g·mol⁻¹): Berechnet: C 63,34, H 4,56, N 21,10; gefunden: C 62,60, H 4,19, N 20,93. MIR (ATR): (3353 s, 3120 w, 3071 w, 3049 w, 2510 w, 2029 w, 1971 w, 1943 w, 1905 w, 1783 w, 1622 w, 1515 w, 1472 m, 1458 m, 1432 s, 1397 m, 1363 w, 1295 s, 1197 m, 1173 m, 1107 m, 948 w, 927 m, 886 m, 871 m, 771 m, 743 s) cm⁻¹.

²[Ba(BIm)₂] (α-Form) und ²[Ba(BIm)₂] (β-Form)

Klein zerteilte Ba-Stücke (137 mg, 1 mmol) wurden zu gemörsertem 1*H*-Benzimidazol (591 mg, 5 mmol) in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle (∅ 10mm, Länge 14 cm) gegeben und die Ampulle wurde unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einem waagerechten Korundröhrenofen so positioniert, dass ein Ende der Ampulle ca. 2 cm aus dem Ofen herausragte. Die Ampulle wurde danach folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur mit 50 °C/h auf 165°C, mit 1 °C/h auf 280°C, Haltezeit 168 h, mit 1°C/h auf 165 °C und anschließend mit 50°C/h wieder auf Raumtemperatur. Die Reaktion ergab ein farbloses mikrokristallines Pulver sowie farblose, transparente plättchenförmige Kristalle. Ausbeute (α-Form) 238 mg (64 %). CHN-Analyse: BaC₁₄H₁₀N₄ (M_r = 371,59 g·mol⁻¹): Berechnet: C 45,25, H 2,71, N 15,08; gefunden: C 44,94, H 2,78, N 14,97. MIR (KBr): (3065 w, 3032 w, 2994 w, 1775 w, 1598 w, 1473 w, 1464 w, 1455 w, 1445 w, 1348 w, 1319 w, 1286 w, 1263 m, 1240 m, 1215 m, 1190 w, 1148 w, 1134 w, 1105 w, 1101 w, 960 w, 897 m, 887 m, 768 m, 744 s) cm⁻¹.

Von β-²[Ba(BIm)₂] konnten nur wenige Einkristalle gefunden werden. Eine Bulkanalytik war daher nicht möglich.

[Eu(BIm)₂(BImH)₄]

Klein zerteilte Eu-Stücke (1 mmol, 152 mg) wurden zu gemörsertem 1*H*-Benzimidazol (591 mg, 5 mmol) in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle (∅ 10mm, Länge 8 cm) gegeben, diese wurde unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und anschließend in einem senkrechten Korundröhrenofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur mit 50 °C/h auf 165°C, mit 0,1°C/h auf 185 °C, Haltezeit 168 h, mit 0,1 °C/h auf 165 °C und anschließend mit 50 °C/h wieder auf Raumtemperatur Die Reaktion ergab ein gelbes mikrokristallines Pulver sowie gelbe, transparente, blockförmige Kristalle. Ausbeute 250 mg (58 %). CHN-Analyse: EuC₄₂H₃₄N₁₂ (M_r = 858,78 g·mol⁻¹): Berechnet: C 58,60, H 4,22, N 19,53; gefunden: C 58,55, H 3,96, N 19,39. MIR (ATR): (3353 s, 3070 m, 2979 w, 2807 m, 2576 m, 1984 w, 1905 w, 1782 w, 1622 w, 1458 m, 1431 s, 1398 m, 1363 w, 1198 m, 1178 m, 1107 m, 1106 w, 949 w, 928 m, 886 m, 869 m, 770 m, 738 s) cm⁻¹.

[Eu(BIm)₂(BImH)₂]

Klein zerteilte Eu-Stücke (1 mmol, 152 mg) wurden zu gemörsertem 1*H*-Benzimidazol (591 mg, 5 mmol) in eine ausgeheizte Duran[®]-Glasampulle (∅ 10mm, Länge 14 cm) gegeben und die Ampulle wurde unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gasbrenner abgeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einem waagerechten Korundröhrenofen so positioniert, dass ein Ende der Ampulle ca. 2 cm aus dem Ofen herausragte. Die Ampulle wurde danach folgendem Temperaturprogramm unterzogen: von Raumtemperatur mit 100 °C/h auf 185°C, Haltezeit 168 h, mit 1 °C/h auf 256 °C, Haltezeit 168 h, mit 1°C/h auf 185 °C und anschließend mit 100°C/h wieder auf Raumtemperatur. Die Reaktion ergab ein gelbes, mikrokristallines Pulver sowie gelbe, transparente blockförmige Kristalle. Ausbeute 293 mg (47 %). CHN-Analyse: EuC₂₈H₂₂N₈ (M_r = 622,5 g·mol⁻¹): Berechnet: C 54,03, H 3,56, N 18,00; gefunden: C 54,43, H 3,74, N 18,15. MIR (ATR): (3398 w, 3062 w, 1598 w, 1488 w, 1447 m, 1398 w, 1356 w, 1262, s, 1232 m, 1181 m, 1105 w, 1006 w, 890 m, 744 s, 537w, 430 w) cm⁻¹.

Versuche zur Darstellung von Benzimidazolaten mit anderen Lanthaniden

Auswahl der Experimentparameter zu den Versuchen zur Darstellung von Benzimidazolaten mit anderen Lanthaniden. Synthesetemperatur von 175-280°C, bei T > 280 °C konnte Zersetzung beobachtet werden (karbonisierter Reaktionsrückstand)

- Heizrate bzw. Abkühlrampe 0,1K/h – 100K/h
- „ZickZack“-Temperaturprogramme, um große Kristalle auf Kosten kleinerer wachsen zu lassen; ebenso Variation der Temperzeiten, um gleiches zu bewirken.
- Solvensassistierte Reaktionen in unterschiedlichen Mengen von Pyridin, Toluol, Dichlormethan in Korundröhrenöfen sowie Autoklaven, um die Konzentration der Reaktanden und die Reaktionsgeschwindigkeit/Kristallbildungsrate zu verringern.

Anhang 2 – Apparativer Teil

Verwendete Geräte

- Handschuhkasten LABmaster SP (Fa. MBraun)
- Handschuhkasten PURE LAB HE 2GB (Fa. Innovative Technology)
- Photolumineszenzspektrometer Jobin Yvon Spex Fluorog 3 (Fa. Horiba)
- Photolumineszenzspektrometer Photon Technology International Quanta Master TM QM-2000-4 (AK Lambert, Würzburg)
- Rasterelektronenmikroskop REM ULTRA plus (Fa. Zeiss)
- Röntgendetektor X-Max 50 mm², laterale Auflösung < 30 nm (Fa. Oxford Instruments)
- Einkristallröntgendiffraktometer Bruker Smart Apex I
- Einkristallröntgendiffraktometer Bruker Apex II CCD
- Pulverdiffraktometer Bruker D8 Discover (Fa. Bruker AXS)
- Kombinierte DTA-TG-Thermowaage STA-409 (Fa. Netzsch)
- Autosorb 1C Sorptionsmessgerät (Fa. Quantachrom)
- Elementaranalysatoren Vario Microcube und Vario EL (Fa. Elementar)
- FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo)
- Asymmetrisch gewickelte Korund-Röhrenöfen mit Induktionsheizung (Eigenbau) mit zugehörigen Temperaturreglern (Fa. Eurotherm, Modell 2416)
- Digitales Lichtmikroskop KH-1300 mit zugehöriger Steuereinheit (Fa. Hirox)
- Kryostat Unistat 360 (Fa. Huber)

Verwendete Software

Die folgenden Computerprogramme wurden zur Auswertung, Darstellung sowie Steuerung von Geräten verwendet:

Für Einkristallstrukturanalyse:

- APEX2 v2013.10-0
Graphische Oberfläche zur Auswertung von Einkristallstrukturdaten (Fa. Bruker AXS)
- Olex2-1.2
Programm zur Lösung sowie Verfeinerung von Kristallstrukturen
- SMART V5.630
Programm zur Datensammlung (Fa. Bruker AXS)
- SAINT Plus V6.45
Programm zur Datenintegration von Einkristallmessungen (Fa. Bruker AXS)
- SADABS 2012/1
Programm zur empirischen Absorptionskorrektur (Fa. Bruker AXS)
- XPREP 2008/2
Programm zur Analyse und Bearbeitung von Beugungsdaten (Fa. Bruker AXS)
- X-SEED V2.05
Oberfläche zur Strukturlösung, -verfeinerung und graphischen Bearbeitung
- SHELXS-97
Programm zur Strukturlösung
- SHELXL-97
Programm zur Strukturverfeinerung
- POV-Ray V3.6
Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen
- PLATON V1.17
Multizweck-Kristallographie-Software, zur Überprüfung der Symmetrie gelöster und verfeinerter Kristallstrukturen

Für Pulverdiffraktometriedaten:

- Diffrac.Suite EVA V3.1
Programm zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen (Fa. Bruker AXS)
- Win-X-POW V2.21
Programm zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen (Fa. STOE & Cie GmbH)

- Diffrac.TOPAS V4.2
Programm zur Strukturlösung sowie –verfeinerung aus pulverdiffraktometrischen Daten (Fa. Bruker AXS)
- jEdit
Freier Texteditor um die Steuerfiles (.inp) in TOPAS einzuladen, modifizierte Version wurde durch http://www.dur.ac.uk/john.evans/topas_academic/jedit_setup.htm erhalten
- Materials Studio (Fa. ACCELRY'S SOFTWARE)
Strukturmodellierung sowie u.a. Geometrieoptimierung erstellter Strukturmodelle über *force-field*-Methoden
- Diffrac.FileExchange
Programm zur Umwandlung von Dateiformaten (Fa. Bruker AXS)
- iTools V7.00
Programm zur Steuerung von Eurotherm-Temperatur-Reglern (Fa. Eurotherm, Modell 2416)

Sonstiges:

- OMNIC 32 V7.3.1.109
Programm zur Auswertung von Schwingungsspektren (Thermo Electron Corporation)
- INCA 4.15
Programm zur Auswertung der REM/EDX Ergebnisse
- FluorEssence
Programm zur Auswertung von Photolumineszenzspektren (Fa. HORIBA Jobin Yvon)
- NETZSCH-Proteus V5.2
Programm zur Auswertung von differenzthermogravimetrischen Untersuchungen (Fa. Netzsch)
- ORIGIN 8.6 G
Programm zur Auswertung/graphischen Aufarbeitung von Messdaten (Fa. OriginLab Corporation)
- ChemBioDraw Ultra 12.0
Programm zur Visualisierung von Molekülen und Reaktionsschemata (Fa. Cambridge-Soft)
- GIMP 2.8
Programm zur Bildbearbeitung (Fa. GIMP)

- MS-Office 2013
Text- und Datenverarbeitungsprogramme (Fa. Microsoft)

Probenpräparation und Versuchsaufbau zu Kap. 3.1.4: Schaltbare Transparenz in dünnen Filmen von ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]} \text{ (2)}$ mittels Femtopuls-Laserstrahlabscheidung

${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}^{[97]}$ (2) wurde mittels elektridinduzierter Schmelzsynthese in Anlehnung an Referenz [158] dargestellt, näheres dazu findet sich in Anhang 1. Die Herstellung der Lasertargets erfolgte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von 2 unter Schutzgasatmosphäre. Bei einem Druck von zehn Tonnen wurden sowohl aus der reinen Verbindung ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]} \text{ (2)}$ als auch von einem 1:1-Gemenge aus ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ und Graphit eine Tablette gepresst (\varnothing 13 mm, Dicke 3 mm). Die Vermengung mit Graphit wurde gewählt, um eine Verdünnung des Imidazolatgerüsts und eine bessere Anhaftung der spröden Imidazolat-Partikel zu erreichen sowie dem Target eine gewisse Leitfähigkeit hinzuzufügen. In Abbildung A2-1 ist der schematische Aufbau des rasternden PLD-Verfahrens gezeigt. Das Target besteht aus zu einer Tablette gepressten ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]} \text{ (2)}$ oder 1:1-Gemenge aus ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ und Graphit. Das Target wird in einem festen Winkel mittels eines Motors rotiert und mittels einer horizontalen Linie eines gepulsten Laserstrahls abgerastert und ablatiert. Das so verdampfte Netzwerk wird nun ohne externe Temperatursteuerung direkt auf ein (0001)-Saphirsubstrat abgeschieden. Die Abscheidungsdauer betrug zwischen fünf und sieben Stunden, der Arbeitsabstand jeweils 15 cm. Für weitere Informationen und Parameter des Femto-PLD-Prozesses siehe Referenz [168-169, 204]. Da der verwendete Laserpuls eine kürzere Dauer als Gitterschwingungen besitzt, ist bei der Femto-PLD-Methode die Anregung von Vibrationen, die zum Bindungsbruch führen, im Vergleich zu anderen Verfahren wie beispielsweise thermische Verdampfung gering. Für das thermische Verdampfen von ${}^3\text{[Eu(Im)}_2\text{]} \text{ (2)}$ in einer Effusionszelle konnte bei $T > 480 \text{ }^\circ\text{C}$ lediglich Zersetzung beobachtet werden.

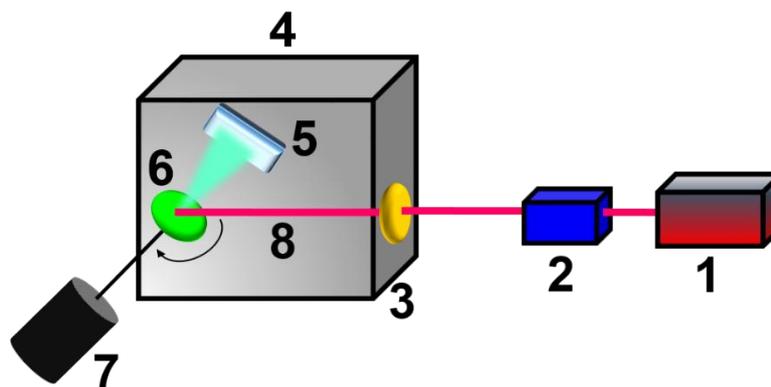


Abb. A2-1: Aufbau des rasternden Femto-PLD-Verfahrens. 1 = Laser, 2 = Scanner, 3 = optisches Fenster, 4 = Vakuumkammer, 5 = Saphirsubstrat, 6 = Target, 7 = Motor, 8 = gepulster Laserstrahl. Schema in Anlehnung an Referenz [168].

Probenpräparation und Versuchsaufbau zu Kap. 3.2: Zeit- und flüssigkeitsabhängige sowie gasabhängige Lumineszenzuntersuchungen

Die Synthesen der Bulkmaterialien von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) wurden analog zu den solvensfreien Schmelzsynthesen in Anhang 1 durchgeführt.

Anschließend wurden für die zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzuntersuchungen jeweils 20 mg des jeweiligen fein gemörserten Netzwerkes ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) oder ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) sowie ein Minirührfisch ($\varnothing = 2$ mm, Länge = 5 mm) unter Inert-Atmosphäre in eine Quarküvette gegeben, die mit einem Septum und Parafilm fest verschlossen wurde. Danach wurde die Küvette in einen eigens konzipierten Probenhalter eingebracht, der über einen Lichtleiter und ein Winkelspiegel-Assembly (Fa. Horiba) mit dem Photolumineszenzspektrometer verbunden wurde. Photolumineszenzmessungen konnten unter Reflektionsbedingungen aufgenommen werden. Um einen gleichbleibenden Abstand zwischen Probe und Anregungsquelle zu gewährleisten und durch die Bewegung des Lichtleiters eventuell auftretende Intensitätsschwankungen zu vermeiden, wurde der Lichtleiter im Probenhalter fixiert. Über eine Klappe in der Probenkammer konnte die Zugabe der jeweiligen Flüssigkeit mittels einer Spritze über das Septum erfolgen (0,1 ml). Diese Menge an Flüssigkeit lieferte ein Verhältnis von Hybridmaterial zu Solvens von ca. 1:100 (Massen-%/Volumen-%). Um eine gute Durchmischung der Substanz mit der jeweiligen Flüssigkeit zu gewährleisten und um Aggregatbildung zu verhindern, wurde die Probe mittels eines Magnetrührers und des Minirührfischs durchgemischt. Zeitabhängige

Anregungs- und Emissionsspektren wurden sofort nach der Zugabe des Lösungsmittels gemessen und der direkte Kontakt zwischen Material und Lösungsmittel sollte Konzentrationseffekte vermindern. Zeitliche Intervalle wurden über das Spektrometer oder manuell gemessen. Der zugrundeliegende Versuchsaufbau ist in Abbildung A2-2 gezeigt.

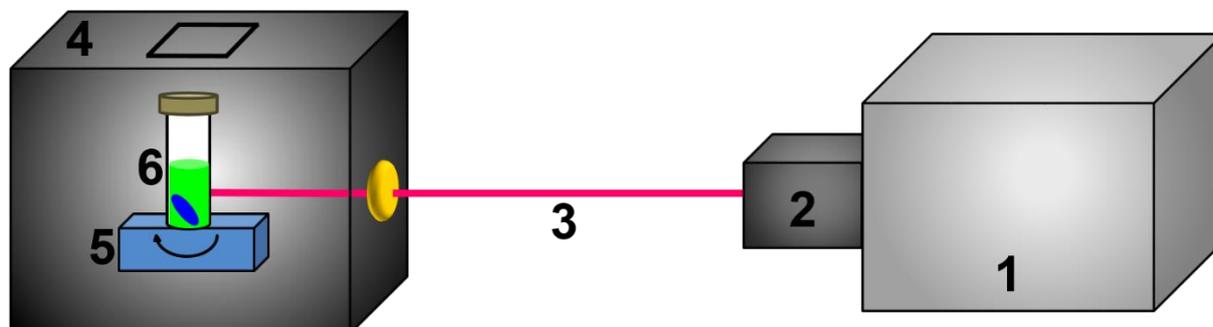


Abb. A2-2: Schematischer Aufbau zur Messung von zeit- und flüssigkeitsabhängiger Lumineszenzspektroskopie mit 1 = Spektrometer, 2 = Winkelspiegel-Assembly, 3 = Lichtleiter, 4 = Probenkammer mit verschließbarer Öffnung, 5 = Magnetrührer, 6 = Quarzküvette mit Probe, Minirührfisch und Septum.

Um die Hybridmaterialien ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) auf eine potentielle Gassensorik der vier Gase N_2 , Ar , O_2 und CO_2 hin zu untersuchen, wurden jeweils 50 mg des jeweiligen Materials unter Inert-Atmosphäre in eine eigens konzipierte L-förmige Probenzelle für das Sorptionsmessgerät Quantachrome Autosorb AS-1c eingebracht.

Die obere Hälfte der Probenzelle ist aus Suprasil[®]-Glas gefertigt, um die Durchlässigkeit gegenüber UV-Strahlung für UV-VIS-Experimente zu gewährleisten. Der Boden der Probenzelle besteht aus Duran[®]-Glas. Auf der UV-durchlässigen Seite der Probenzelle wurde der Lichtleiter, der analog zur flüssigkeitsabhängigen Spektroskopie über ein Winkel-Assembly mit dem Spektrometer verbunden war, in einem festen Abstand zur Probe angebracht. Das Fluten und Evakuieren der Probenzelle wurde über das Quantachrome Autosorb AS-1c gesteuert.

Nach Einbringen des jeweiligen Polymers ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) beziehungsweise ${}^3\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) in die L-förmige Probenzelle wurde diese vollständig evakuiert (10^{-5} mbar). Das in diesem Moment aufgenommene Emissionsspektrum diente als Referenzpunkt für die nachfolgenden Messpunkte, da hier ein Einfluss des Gases auf die Emissionsintensität ausgeschlossen werden konnte. Danach wurde die Probenzelle mit dem jeweiligen Gas geflutet bis ein Druck von 750 mmHg erreicht war. Anschließend wurde über einen Zeitraum von einer Stunde alle 300 Sekunden ein Emissionsspektrum aufgezeichnet.

Die erhaltenen Spektren wurden integriert, um den Einfluss der Gase auf die gesamte spektrale Breite der absoluten Emission zu erhalten. Um die integrierten Daten nach dem Einwirken der jeweiligen Gase vergleichen zu können, wurden die integrierten Emissionsintensitäten anschließend auf das Referenzspektrum der evakuierten Probenzelle normiert. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur zeit- und gasabhängigen Lumineszenzspektroskopie ist in Abbildung A2-3 gegeben.

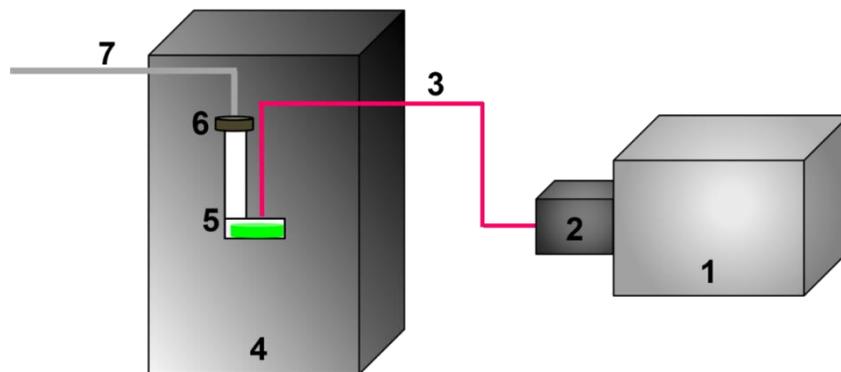


Abb. A2-3: Schematischer Aufbau zur Messung von zeit- und gasabhängiger Lumineszenzspektroskopie mit 1 = Spektrometer, 2 = Winkelspiegel-Assembly, 3 = Lichtleiter, 4 = Quantachrome Autosorb, 5 = L-förmige Probenzelle, Oberseite aus Suprasil-Glas, 6 = Nadelventil, 7 = Gasleitungen und Vakuumleitung.

Um eine Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Expositionsstudien zu gewährleisten, wurden die Spektrometer-Einstellungen für die jeweiligen Hybridmaterialien identisch eingestellt, die verwendeten Spektrometer-Einstellungen sind in Tabelle A2-1 aufgelistet.

Durch die Verwendung eines Versuchsaufbaus der zeit- und flüssigkeits- bzw. gasabhängigen Lumineszenzspektroskopie, der möglichst wenig freie Parameter zuließ, sollte die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet sein (Abbildung A2-2 und A2-3).

Tab. A2-1: Spektrometerparameter der zeit- und flüssigkeitsabhängigen beziehungsweise zeit- und gasabhängigen Lumineszenzuntersuchungen.

Hybridmaterial	Anregungsspektren	Emissionsspektren
${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$	$\lambda_{\text{Em.}} = 495 \text{ nm}$ Scanbereich 250 - 410 nm Schrittweite 1 nm Scanzeit 0,1 s Schlitzweite je 1 nm	$\lambda_{\text{Exc.}} = 348 \text{ nm}$ Scanbereich 380 – 690 nm Schrittweite 1 nm Scanzeit 0,1 s Schlitzweite je 1 nm
${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$ in MeOH	$\lambda_{\text{Em.}} = 578 \text{ nm}$ Scanbereich 295 - 490 nm Schrittweite 1 nm Scanzeit 0,1 s Schlitzweite je 1 nm	$\lambda_{\text{Exc.}} = 370 \text{ nm}$ Scanbereich 380 - 690 nm Schrittweite 1 nm Scanzeit 0,1 s Schlitzweite je 1 nm

Hybridmaterial	Anregungsspektren	Emissionsspektren
${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$	$\lambda_{\text{Em.}} = 547 \text{ nm}$ Scanbereich 250 - 400 nm Schrittweite 1 nm Scanzeit 0,1 s Schlitzweite je 1 nm 400 GG Kantenfilter verwendet	$\lambda_{\text{Exc.}} = 299 \text{ nm}$ Scanbereich 400 - 700 nm Schrittweite 1 nm Scanzeit 0,1 s Schlitzweite je 1 nm 400 GG Kantenfilter verwendet
${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$	$\lambda_{\text{Em.}} = 422 \text{ nm}$ Scanbereich 250 - 410 nm Schrittweite 1 nm Scanzeit 0,1 s Schlitzweite je 1 nm	$\lambda_{\text{Exc.}} = 363 \text{ nm}$ Scanbereich 370 - 650 nm Schrittweite 1 nm Scanzeit 0,1 s Schlitzweite je 1 nm

Da das Verschließen der Quarküvetten mittels eines Septums keine vollständige Abschirmung gegenüber Luft zu gewährleisten schien, wurde eine Expositionsstudie mit einer Küvette mit Teflonverschluss (Leihgabe der Arbeitsgruppe Dr. Steffen, Universität Würzburg) wiederholt. Die Annahme dieser Expositionsstudie war, dass der verschraubbare Deckel samt Teflondichtung vollständig dicht gegenüber der umgebenden Luft ist und daher als verbessertes Probengefäß einsetzbar ist. Zur Gegenüberstellung wurde jeweils eine definierte Menge der luftempfindlichen Substanz ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) unter Inert-Atmosphäre in die jeweiligen Küvetten (**A** = Septumverschluss, **B** = Schraubverschluss) eingefüllt. Anschließend wurde mittels einer Spritze das Septum der Küvette **A** durchstoßen, um die Zugabe der Lösungsmittel zu simulieren (vgl. Kapitel 3.2). Die zweite Küvette **B** wurde als Referenz unter Inert-Atmosphäre belassen. Nachfolgend wurde mit den für ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) genannten Parametern (vergleiche Tabelle A5-1) die Emissionsintensitäten von ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) in beiden Küvetten **A** und **B** für 168 h gemessen. Die erhaltenen Emissionsspektren wurden zunächst auf das jeweilige Maximum normiert und anschließend integriert. Die erhaltenen Werte für die relativen, integrierten Intensitäten sind in Abbildung A2-4 dargestellt.

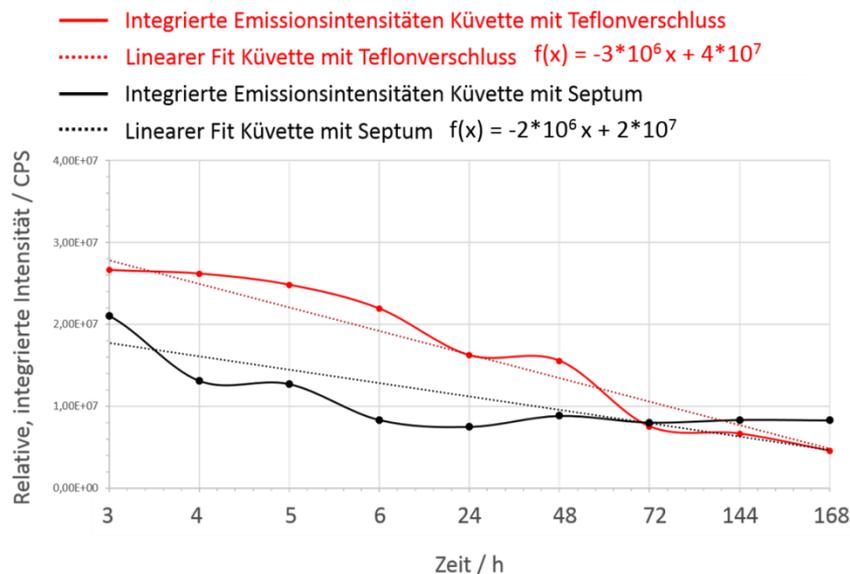


Abb. A2-4: Abnahme der relativen und integrierten Emissionsintensitäten der Lumineszenz von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) in zwei unterschiedlichen Quartzküvetten, um die Dichtigkeit des Versuchsaufbaus der zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzspektroskopie zu überprüfen.

Anhand von Abbildung A2-4 ist erkennbar, dass die Emissionsintensität von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) auch in Küvette **B** über die Zeit abnimmt. Beide Intensitätsabnahmen lassen sich durch eine lineare Funktion mit negativer Steigung beschreiben. Anhand der erhaltenen Daten ist auch Küvette **B** nicht vollständig dicht gegenüber Luft und schied daher als verbessertes Probengefäß aus. Eine Abnahme der Emissionsintensität aufgrund von Photobleaching von **4** kann ausgeschlossen werden, da dies während der Vielzahl an Photolumineszenz-Experimenten mit ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) nicht beobachtet werden konnte.

Die Ergebnisse der Dichtigkeitsuntersuchungen (vgl. Abbildung A2-4) müssen für die zeitabhängigen Expositionen von verschiedenen flüssigen Analyten bedacht werden, da die absoluten Effekte sehr wahrscheinlich unterbestimmt sind, und ohne die Hydrolyse-Effekte vermutlich höhere Intensitäten aufweisen würden. Die beobachtete Abnahme der *turn-on*-Effekte kann ebenfalls auf Hydrolyse-Effekte zurückgeführt werden.

Die erhaltenen Ergebnisse und die beobachteten *turn-on/turn-off*-Effekte der zeit- und flüssigkeitsabhängigen Lumineszenzuntersuchungen an ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (**1a**), ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**) und ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ (**4**) können trotz des nicht vollständig dichten Versuchsaufbaus als Trends angesehen werden, da die generelle Auswirkung der untersuchten Lösungsmittel auf die Lumineszenz der Netzwerke **1a**, **3** und **4** gezeigt werden konnte (*proof of principle*). Ein standardisierter Versuchsaufbau wurde durch die feste Halterung der Küvette, um Reflexi-

onseffekte an der Glaswand der Küvette durch Bewegungen zu vermeiden, und durch die Fixierung des Lichtleiters, um Intensitätsschwankungen der Anregungsquelle möglichst zu minimieren, sowie durch eine definierte Proben- und Lösungsmittelmenge, um Substanzefekte zu unterbinden und letztlich durch identische Spektrometerparameter gewährleistet.

Anhang 3 – Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Kristallstrukturdaten – CCDC-Nummern

Tabelle A6-1: Auflistung der Einkristallstrukturen und der zugehörigen CCDC-Nummern

Einkristallstruktur	CCDC-Nummer
${}^2_{\infty}[\text{Mg}(\text{Blm})_2]$ (17)	1404461
$[\text{Ca}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (18)	1404456
$[\text{Sr}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (19)	1404462
$[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_4]$ (20)	1404460
$\alpha\text{-}{}^2_{\infty}[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (21 α)	1404457
$\beta\text{-}{}^2_{\infty}[\text{Ba}(\text{Blm})_2]$ (21 β)	1404458
${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Blm})_2(\text{BlmH})_2]$ (22)	1404459

Anhang 4 – Photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen

Photolumineszenzuntersuchungen an beschichteten AAO-Trägern

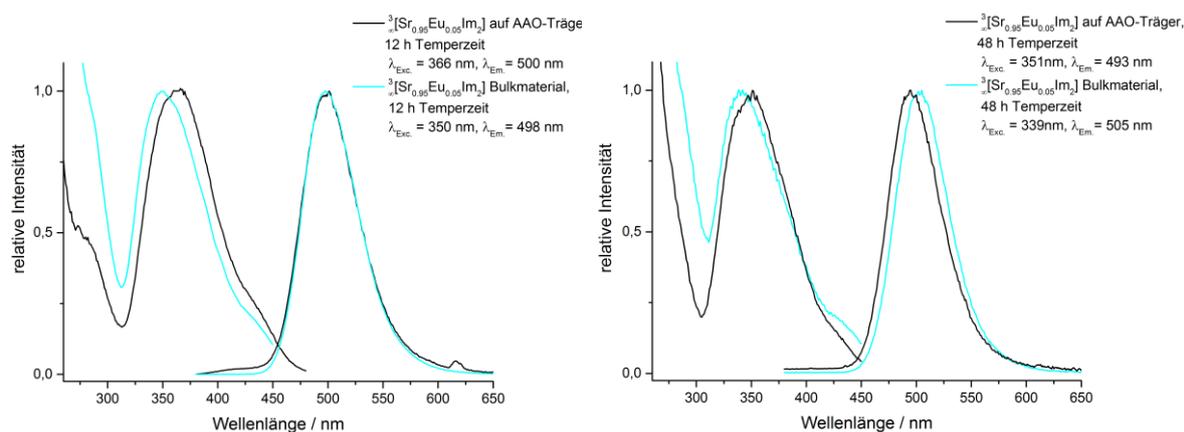


Abb. A4-1: Vergleich der normierten Anregungs- sowie Emissionsspektren der Bulksubstanz ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (türkis) (1a) sowie eines mit ${}^3[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (1a) beschichteten 400/100-Trägers (schwarz) nach 12 h Temperzeit (links) und 48 h Temperzeit (rechts).

Zeit- und flüssigkeitsabhängige Lumineszenzuntersuchungen an ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$

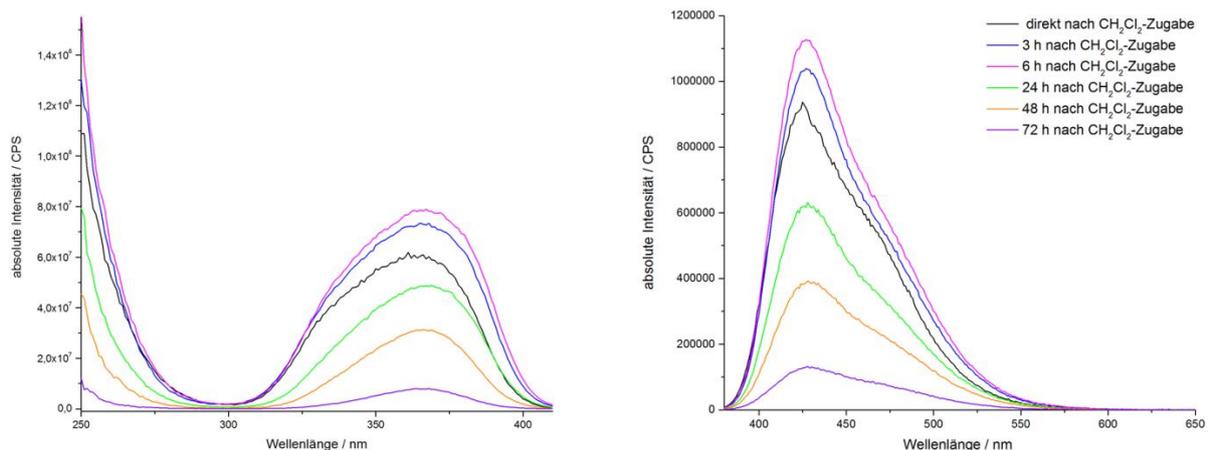


Abb. A4-2: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL CH₂Cl₂ mit *turn-on*-Effekt, der nach sechs Stunden sein Maximum erreicht. [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

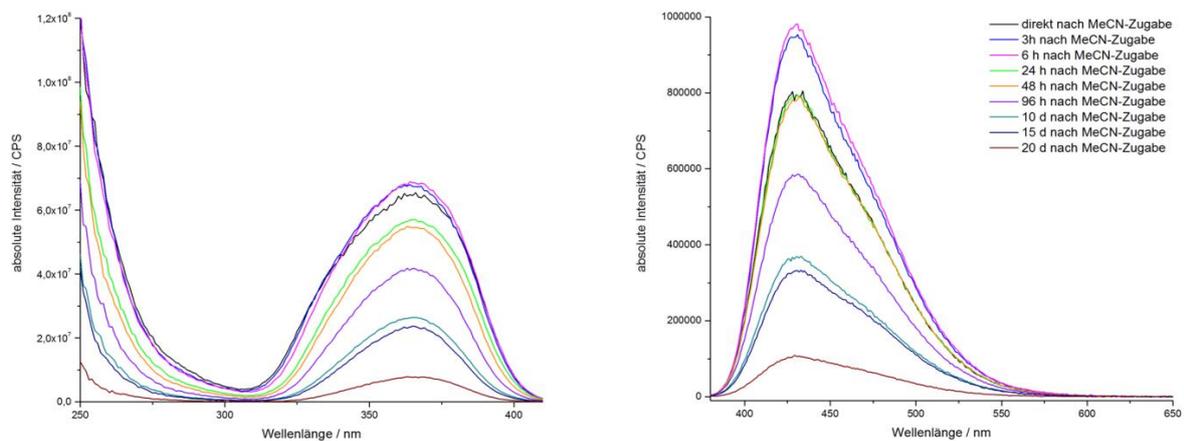


Abb. A4-3: Zeitabhängige Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}]\cdot\text{ImH}$ (**4**) unter dem Einfluss von 0,1 mL MeCN mit *turn-on*-Effekt, der nach sechs Stunden sein Maximum erreicht, vgl. dazu Haupttext [Verhältnis von Hybridmaterial:Solvens 1:100 (m-%/v-%)].

Photolumineszenzuntersuchungen an Natrium-Imidazolat (Na^+Im^-) und 1H-Imidazol

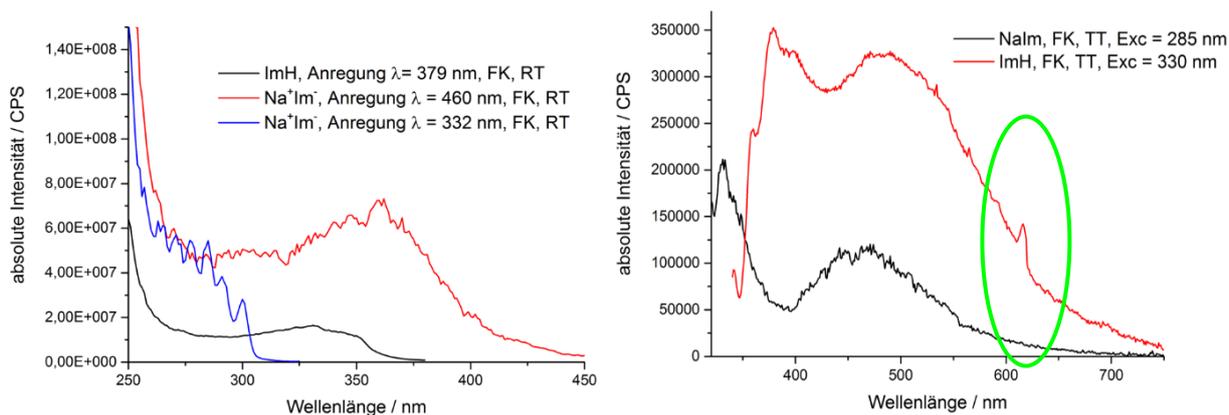


Abb. A4-4: Absolute Anregungs- und Emissionsspektren von Na^+Im^- und ImH im Festkörper, bei 77 K und bei den jeweiligen Wellenlängen aufgenommen. Im Emissionsspektrum von ImH findet sich ein scharfes Signal mit einem Maximum bei 612 nm (grüne Ellipse).

Photolumineszenzuntersuchungen an ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ im VIS- und NIR-Bereich

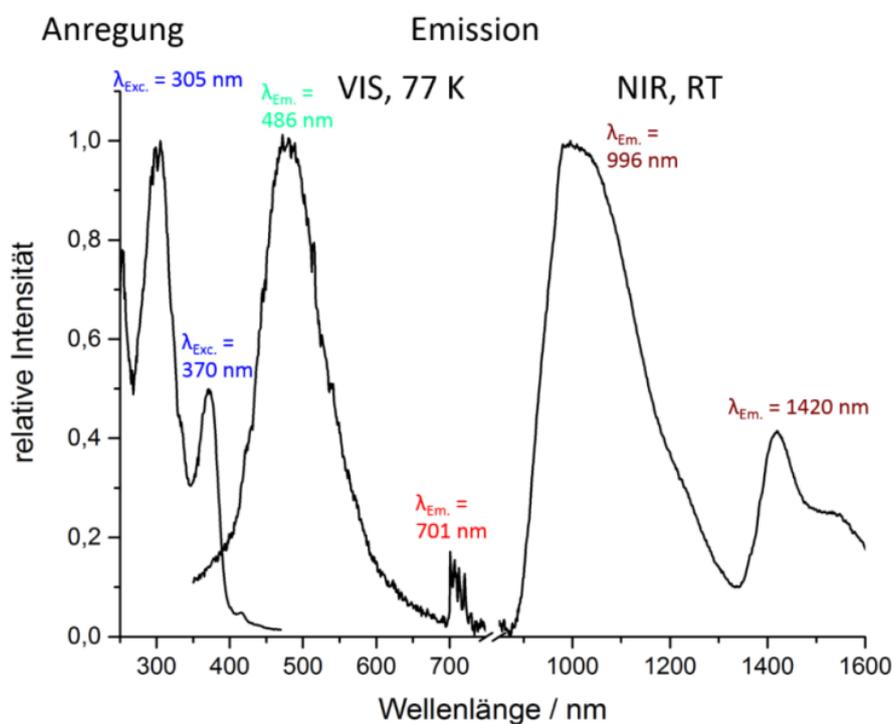


Abb. A4-5: Jeweils auf das Maximum normierte Anregungs- und Emissionsspektren von ${}^3[\text{Gd}(\text{Im})_3]$ (**7**) im VIS- und NIR-Bereich.

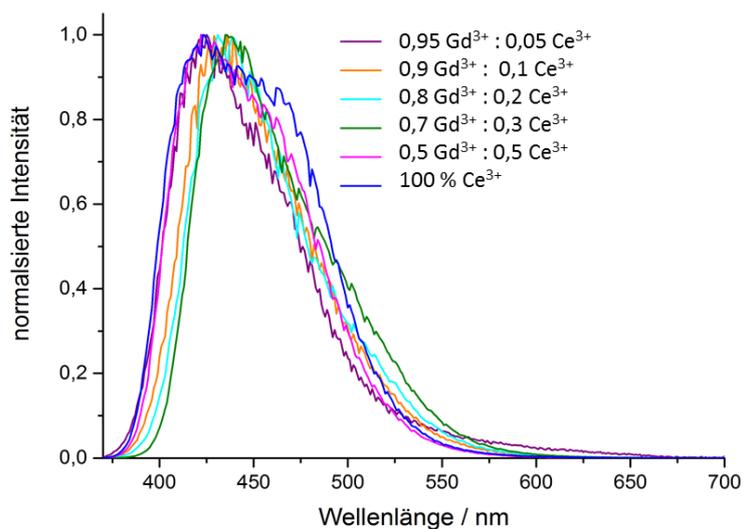


Abb. A4-6: Jeweils auf das Maximum normierte Emissionsspektren der Materialien aus den Umsetzungen von Gd, Ce und 1*H*-Imidazol ($\lambda_{\text{Exc.}} = 362 \text{ nm}$).

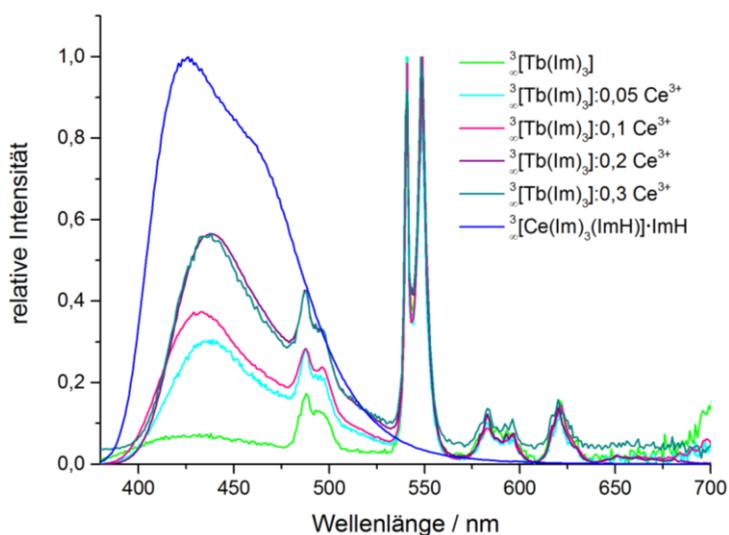


Abb. A4-7: Jeweils auf das Maximum normierte Emissionsspektren der Mischungen ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3 \cdot x \text{Ce}^{3+}$ [$x = 0,05 - 0,3$] sowie von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (**3**) und ${}^3\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH}) \cdot \text{ImH}$ (**4**).

Anhang 5 – REM/EDX-Untersuchungen

REM/EDX-Untersuchungen an beschichteten AAO-Trägern

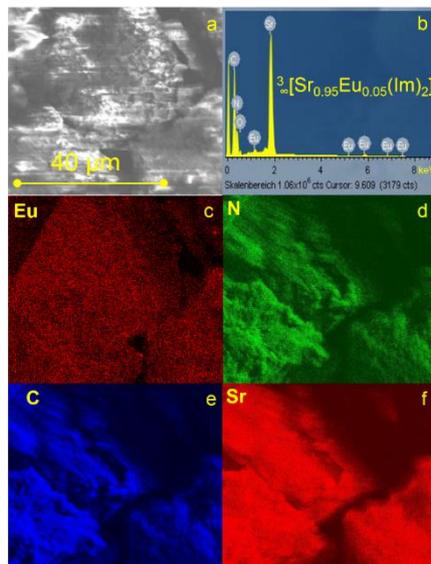


Abb. A5-1: a) REM-Aufnahme von ${}^3\infty[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (Bulkmaterial) durch elektridinduzierte Schmelzsynthese; b) EDX-Spektrum des Ausschnittes in a); c) – f) korrespondierende Elementverteilungsbilder Elemente Eu, N, C und Sr.

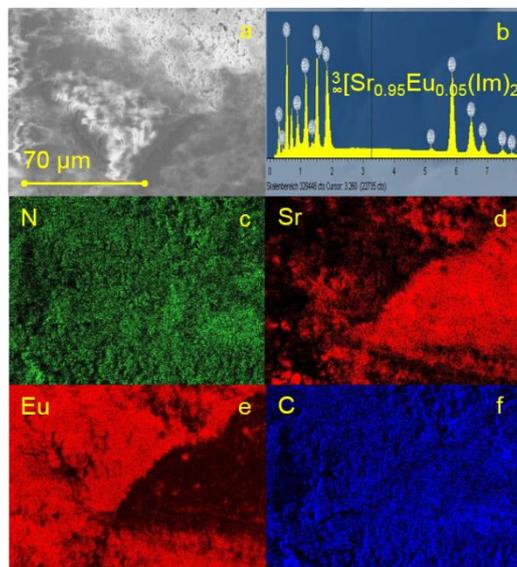


Abb. A5-2: a) REM-Aufnahme eines dick mit ${}^3\infty[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ beschichteten 400/100-AAO-Trägers aus der elektridinduzierten Synthese; b) EDX-Spektrum des Ausschnittes in a); c) – f) korrespondierende Elementverteilungsbilder der Elemente N, Sr, Eu und C.

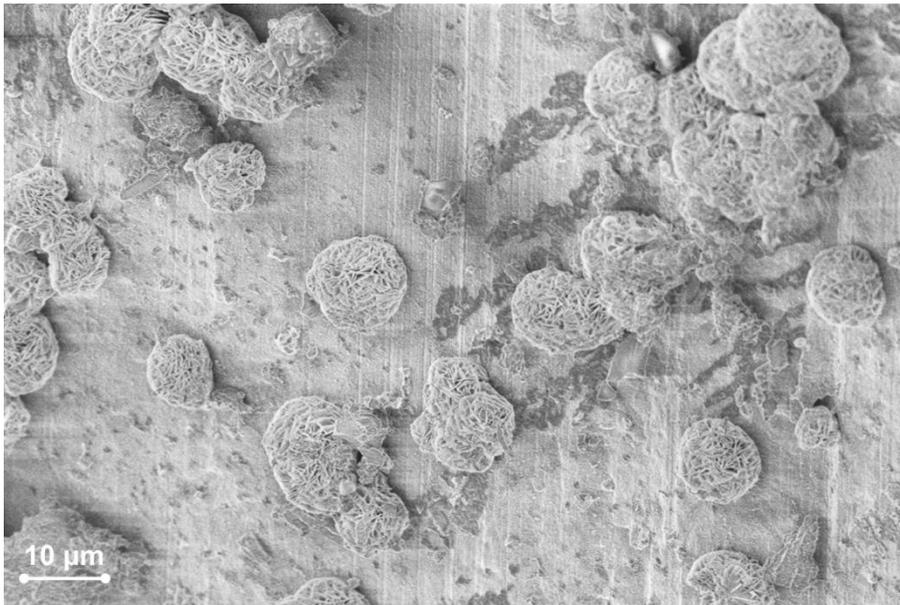


Abb. A5-3: Baritrosen-analoge Kristalle von ${}^3\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2$ auf 400/100-AAO-Trägern durch die elektridinduzierte *in-situ*-Beschichtung, links und rechts.

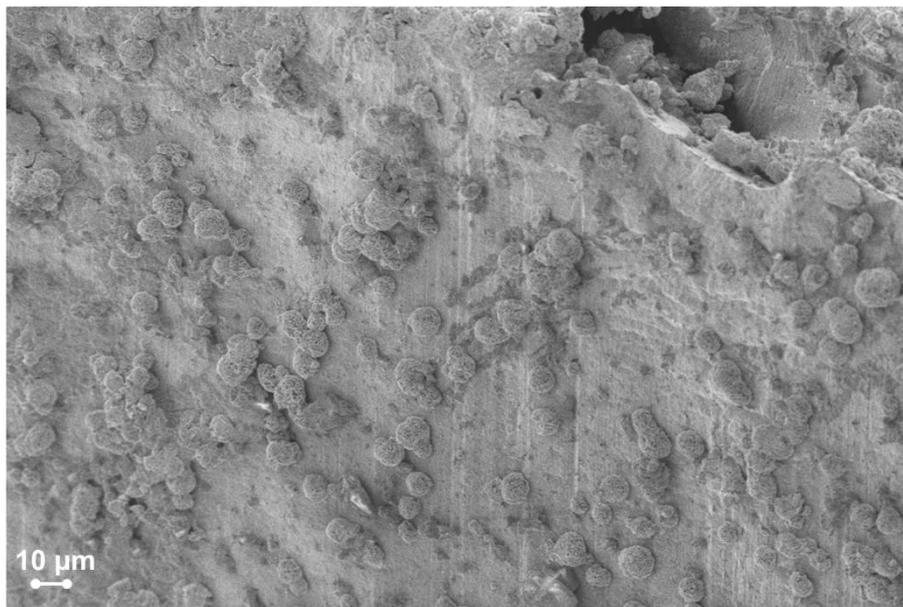


Abb. A5-4: Baritrosen-analoge Kristalle von ${}^3\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2$ auf 400/100-AAO-Trägern durch die elektridinduzierte *in-situ*-Beschichtung.

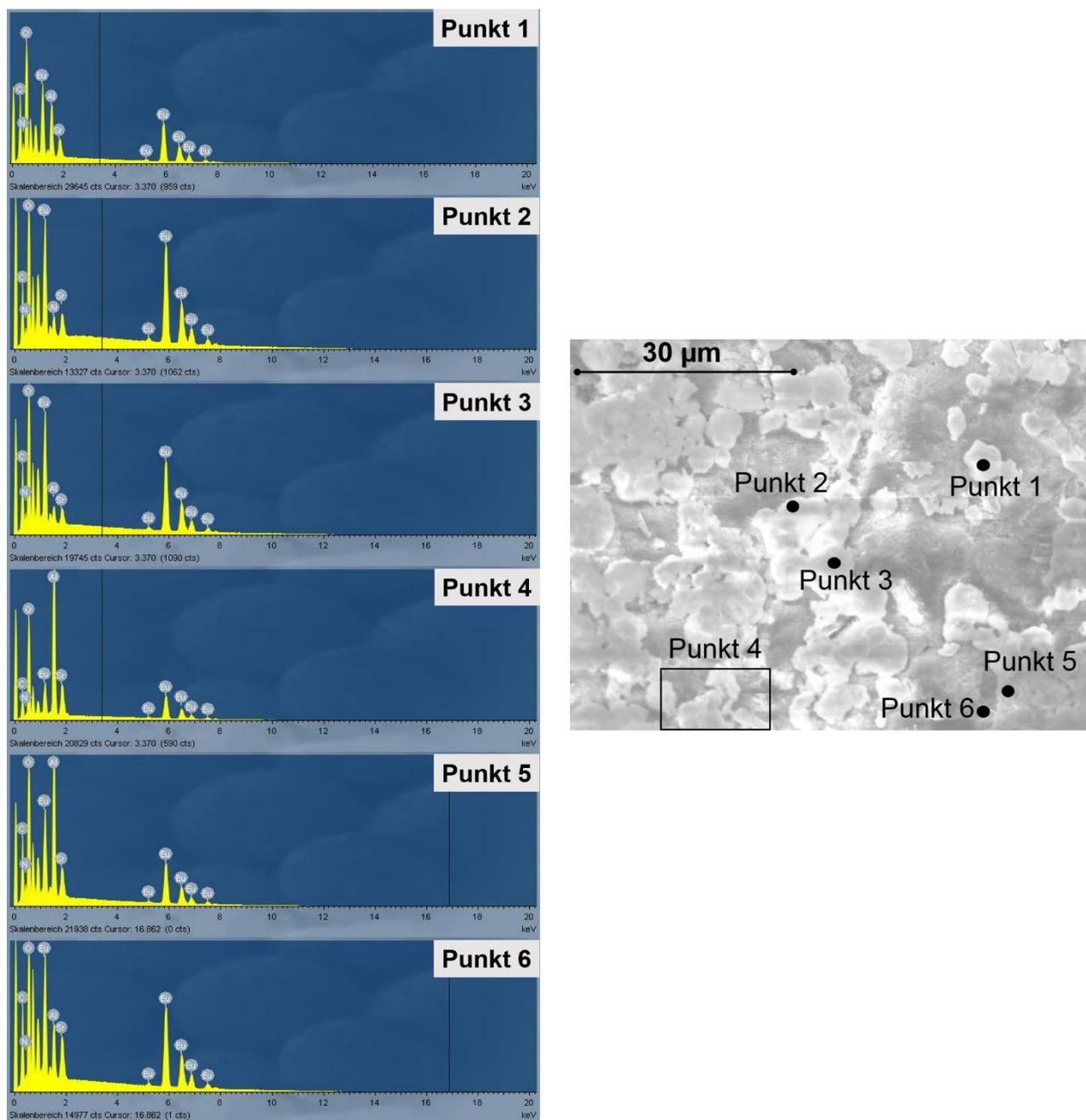


Abb. A5-5: REM (rechts) und ortsaufgelöste EDX-Untersuchungen und die korrespondierenden EDX-Spektren (links) von baritrosen-analogen Kristallen aus der elektridinduzierten Schmelzsynthese für *in-situ* - Beschichtungen von ${}^3\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2$.

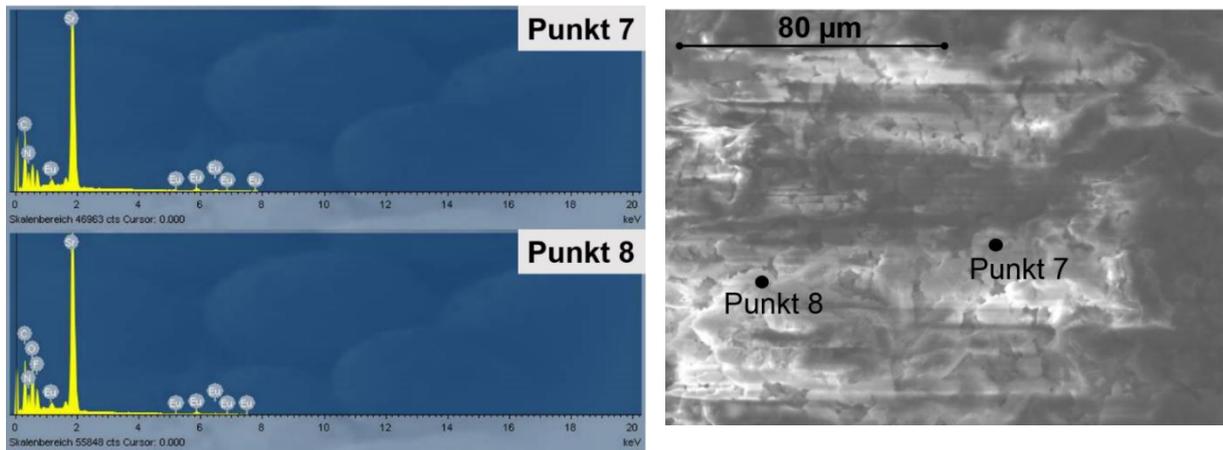


Abb. A5-6: REM und ortsaufgelöste EDX-Untersuchungen und die korrespondierenden EDX-Spektren (unten) des Bulkmaterials von ${}^3\text{[Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ aus der elektridinduzierten Schmelzsynthese.

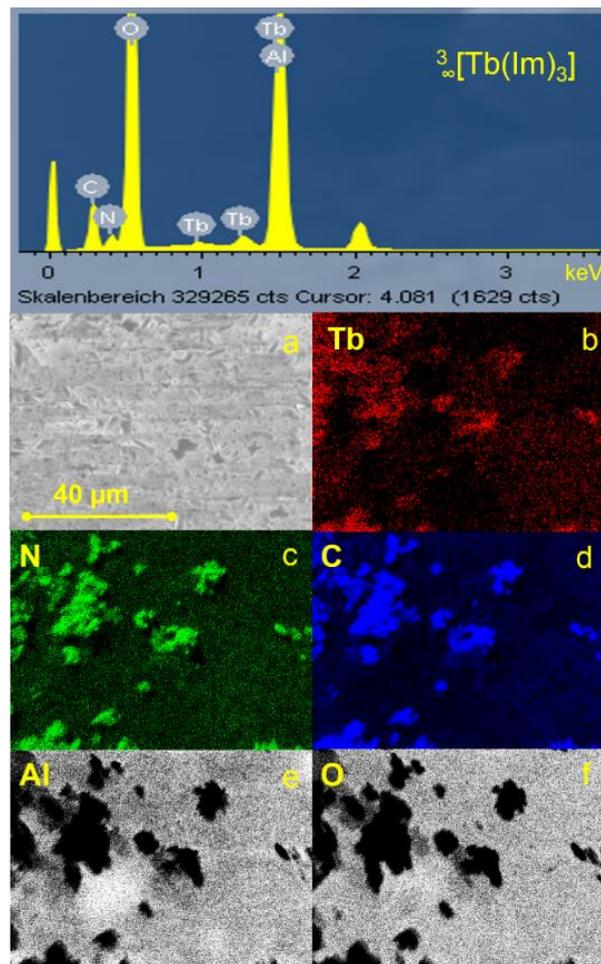


Abb. A5-7: a) REM-Aufnahme von Abscheidungen aus ${}^3\text{[Tb(Im)}_3]$ durch CVD-artige Prozesse; b) EDX-Spektrum des Ausschnittes in a); c) – f) korrespondierende Elementverteilungsbilder der Elemente Tb, N, C, Al und O.

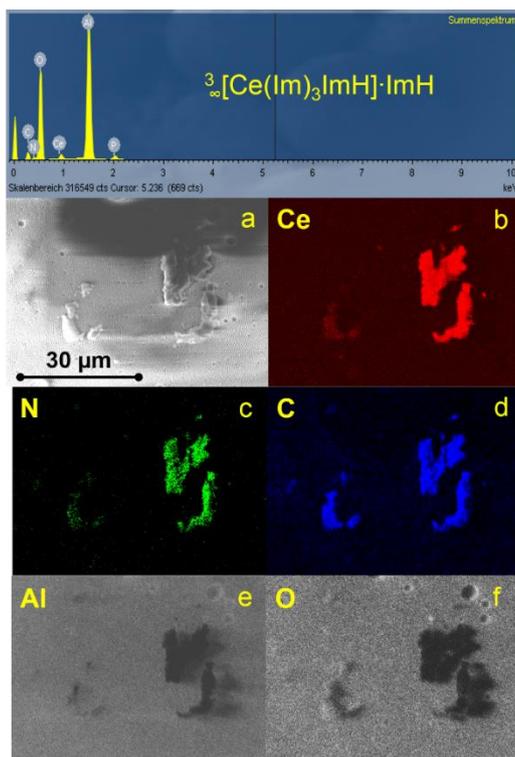


Abb. A5-8: a) REM-Aufnahme von Abscheidungen aus $3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ durch CVD-artige Prozesse; b) EDX-Spektrum des Ausschnittes in a); c) – f) korrespondierende Elementverteilungsbilder der Elemente Ce, N, C, Al und O.

REM/EDX-Untersuchungen beschichteten Saphirsubstraten durch Femto-PLD

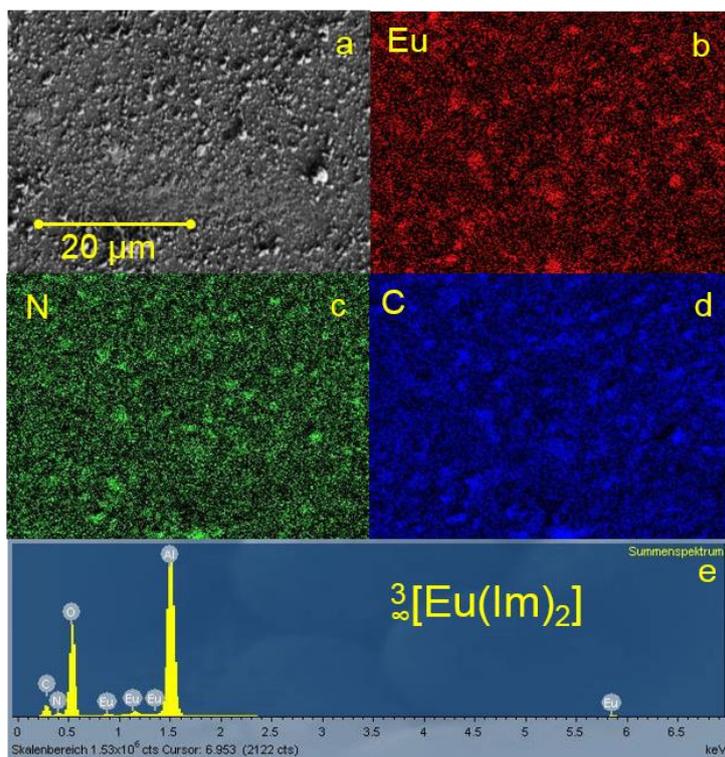


Abb. A5-9: a.) REM-Aufnahme von Abscheidungen aus $3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ durch Femto-PLD; b.) EDX-Spektrum des Ausschnittes in a); b) – e) korrespondierende Elementverteilungsbilder der Elemente Eu, N und C.

6 Danksagung

7 Literaturverzeichnis

- [1] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962.
- [2] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [3] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [4] J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213.
- [5] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
- [6] C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366.
- [7] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.
- [8] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739.
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [10] G. Ferey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084.
- [11] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109.
- [12] S. Kaskel, *Nachr. Chem.* **2005**, *53*, 394.
- [13] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Science* **2007**, *318*, 58.
- [14] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.
- [15] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- [16] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Ferey, *Angew. Chem.*, *118*, 6120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.
- [17] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem.*, *116*, 2388; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [18] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- [19] S. Kaskel, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1019.
- [20] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
- [21] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126.
- [22] C. G. Silva, A. Corma, H. Garcia, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3141.
- [23] H. Khajavi, J. Gascon, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles, F. Kapteijn, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12487.
- [24] R. E. Morris, X. Bu, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 353.
- [25] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- [26] J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 926.
- [27] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrstöm, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure & Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.
- [28] T. Uemura, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1228-1236.
- [29] P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty, K. Liang, J. A. Hill, M. J. Styles, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5513.
- [30] O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166.
- [31] M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353.
- [32] E. Coronado, G. Minguez Espallargas, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1525.
- [33] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042.
- [34] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [35] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248.
- [36] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283.
- [37] L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8093.

- [38] D. F. Sava, L. E. S. Rohwer, M. A. Rodriguez, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3983.
- [39] A. Bétard, R. A. Fischer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1055.
- [40] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081.
- [41] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem.*, *123*, 184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176.
- [42] J. Liu, F. Sun, F. Zhang, Z. Wang, R. Zhang, C. Wang, Qiu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3775.
- [43] M. Allendorf, A. Bétard, R. A. Fischer, *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [44] J. Gascon, F. Kapteijn, *Angew. Chem.*, *122*, 1572; *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 1530.
- [45] S. Hermes, F. Schroeder, R. Chelmowski, C. Woell, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13744.
- [46] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Woell, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118.
- [47] J. Gascon, S. Aguado, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 132-138.
- [48] P. Horcajada, C. Serre, D. Grosso, C. Boissiere, S. Perruchas, C. Sanchez, G. Ferey, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1931.
- [49] S. Bundschuh, O. Kraft, H. K. Arslan, H. Gliemann, P. G. Weidler, C. Woell, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 101910.
- [50] Y.-S. Yoo, H.-K. Jeong, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1283.
- [51] H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R. A. Fischer, C. Woell, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4228.
- [52] S. Hermes, D. Zacher, A. Baunemann, C. Woell, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2168.
- [53] J. Perriere, E. Millon, V. Cracuin, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* Wiley, Hoboken, **2007**.
- [54] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- [55] J. Lei, R. Qian, P. Ling, L. Cui, H. Ju, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2014**, *58*, 71.
- [56] (a) L. E. Kreno, O. K. Farha, M. Allendorf, C. R. R. P. Van Duyne and J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, *112*, 1105; (b) J. Lei, P. Ling, L. Cui and H. Ju, *Trends, Anal. Chem.*, *58*, 71.
- [57] K. N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, K. Park, *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2012**.
- [58] S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4153.
- [59] X. Zhou, H. Li, H. Xiao, L. Li, Q. Zhao, T. Yang, J. Zuo, W. Huang, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5718.
- [60] L. Liu, X. Chen, J. Qiu, C. Hao, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2897.
- [61] J. Ye, L. Zhao, R. F. Bogale, Y. Gao, X. Wang, X. Qian, S. Guo, J. Zhao, G. Ning, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2029.
- [62] C. Zhang, L. Sun, Y. Yan, J. Li, X. Song, Y. Liu, Z. Liang, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 230.
- [63] B. Joarder, A. V. Desai, P. Samanta, S. Mukherjee, S. K. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 965.
- [64] <http://www.spiegel.de/politik/ausland/terrorismus-global-terror-index-untersucht-zunahme-von-gewalt-a-1003932.html>, letzter Aufruf am 26.06.2015.
- [65] Y. Takashima, V. M. Martinez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 168.

- [66] X.-G. Liu, H. Wang, B. Chen, Y. Zou, Z.-G. Gu, Z. Zhao, L. Shena, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1677.
- [67] J.-C. Bünzli, S. V. Eliseeva, in *Springer Series on Fluorescence*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [68] I. T. Weber, I. A. A. Terra, A. J. G. de Melo, M. A. de M. Lucena, K. A. Wanderley, C. de O. Paiva-Santos, S. G. Antonio, L. A. O. Nunes, F. A. A. Paz, G. F. de Sa, S. A. Junior, M. O. Rodrigues, *RSC Adv.* **2012**, 2, 3083.
- [69] N. B. Shustova, A. F. Cozzolino, S. Reineke, M. Baldo, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 13326.
- [70] Z. Xie, L. Ma, K. E. deKrafft, A. Jin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 132, 922.
- [71] Y. Li, S. Zhang, D. Song, *Angew. Chem.*, 125: 738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 710.
- [72] G. Nickerl, I. Senkowska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2280.
- [73] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem.*, 121, 508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 500.
- [74] J.-N. Hao, B. Yan, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 4788.
- [75] Y. Gao, X. Zhang, W. Sun, Z. Liu, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 1845.
- [76] F. M. Hinterholzinger, S. W. B. Rühle, K. Karaghiosoff, T. Bein, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2562.
- [77] H.-Y. Li, Y.-L. Wei, X.-Y. Dong, S.-Q. Zang, T. C. W. Mak, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 1327.
- [78] A. Douvali, A. C. Tsipis, S. V. Eliseeva, S. Petoud, G. S. Papaefstathiou, C.D. Malliakas, I. Papadas, G. S. Armatas, I. Margiolaki, M. G. Kanatzidis, T. Lazarides, M. J. Manos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1651.
- [79] Y. Chen, S. Ma, *Rev. Inorg. Chem.* **2012**, 32, 81-100.
- [80] J. Heine, K. Mueller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 9232.
- [81] P. Falcaro, S. Furukawa, *Angew. Chem.* 124, 8557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8431.
- [82] F. Serpaggi, T. Luxbacher, A. K. Cheetham, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 580.
- [83] C. Serre, F. Millange, C. Thouvent, N. Gardant, F. Pelle, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1540.
- [84] S. Surblé, C. Serre, F. Millange, F. Pelle, G. Férey, *Solid State Sci.* **2005**, 1074.
- [85] S. Dang, J.-H. Zhang, Z.-M. Sun, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 8868.
- [86] K. A. White, D. A. Chengelis, M. Zeller, S. J. Geib, J. Szakos, S. Petoud, N. L. Rosi, *Chem. Commun.* **2009**, 4506.
- [87] P. C. R. Soares-Santos, L. Cunha-Silva, F. A. Almeida Paz, R. A. Sá Ferreira, J. Rocha, T. Trindade, L. D. Carlos, H. I. S. Nogueira, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 2505.
- [88] A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.* **2007**, 2229.
- [89] K. Liu, H. You, Y. Zheng, G. Jia, Y. Song, Y. Huang, M. Yang, J. Jia, N. Guo, H. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20.
- [90] P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10179.
- [91] B. Wu, Z.-G. Ren, H.-X. Li, M. Dai, D.-X. Li, Y. Zhang, J.-P. Lang, *Inorg. Chem. Comm.* **2009**, 12, 1168.
- [92] A. C. Wibowo, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Chem. Commun.* **2011**, 7371.
- [93] A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3823.
- [94] X.-P. Zhang, D.-G. Wang, Y. Su, H.-R. Tian, J.-J. Lin, Y.-L. Feng, J.-W. Cheng, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10384.
- [95] J. Heine, T. Wehner, R. Bertermann, A. Steffen, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7197 **2014**, 53, 7197.

- [96] B. D. Chandler, J. O. Yu, D. T. Cramb, S. G. K. H., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4467.
- [97] A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann, K. Mueller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 496.
- [98] J.-C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Götzendörfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6896.
- [99] A. Zurawski, J.-C. Rybak, L. V. Meyer, P. R. Matthes, V. Stepanenko, N. Dannenbauer, F. Würthner, K. Müller-Buschbaum, *Dalton. Trans.* **2012**, *41*, 4067.
- [100] J.-C. G. Buenzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- [101] K. Müller-Buschbaum, S. G. Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mat.* **2007**, *19*, 655.
- [102] L. V. Meyer, F. Schoenfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 4070.
- [103] Ibach, H., H. Lüth, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen, Vol. 7. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2009**.
- [104] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 811.
- [105] Y. Haas, G. Stein, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3677.
- [106] G. Stein, E. Würzberg, *J. Phys. Chem.* **1975**, *62*, 208.
- [107] A. Zurawski, J.-C. Rybak, L. V. Meyer, K. Mueller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 261.
- [108] J.-C. Rybak, L. V. Meyer, J. Wagenhöfer, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2013**, *51*, 13204.
- [109] K. Müller-Buschbaum, F. Schönfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 955.
- [110] A. Zurawski, F. Hintze, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1333.
- [111] J.-C. Rybak, A. Rekawka, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2382.
- [112] U. Schindewolf, *ChluZ* **1970**, *4*, 37.
- [113] C. Hadenfeldt, H. Jacobs, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *379*, 144.
- [114] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 895.
- [115] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, *116*, 6120; *Angew. Chem. Int. Ed. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5994.
- [116] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung, Vol. 5. Auflage*, Vieweg und Teubner Stuttgart, **2007**.
- [117] G. M. Sheldrick, in *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, **1997**.
- [118] G. M. Sheldrick, in *Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, **1997**.
- [119] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A.* **2008**, *64*, 112.
- [120] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik, Vol. 6. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2013**.
- [121] G. Schwedt, *Analytische Chemie, Vol. 2. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [122] J.-C. Rybak, Dissertation, Universität Würzburg **2012**.
- [123] in *TOPAS Academic*, Version 4.2 ed., Bruker, **2009**.
- [124] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* **1981**, *14*, 357.
- [125] W. David, K. Shankland, B. Shankland, *Chem. Commun.* **1998**, 931.
- [126] A. Coelho, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 899.
- [127] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 65.
- [128] A. D. Broadbent, *Col. Res. Appl.* **2004**, *29*, 267.
- [129] H. Haken, H.-C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie, Vol. 5. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2006**.
- [130] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Vol. 7. Auflage*, Georh Thieme Verlag, Stuttgart.

- [131] J. H. Van Vleck, *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 67.
- [132] P. S. Peijzel, A. Meijerink, R. T. Wegh, M. F. Reid, G. W. Burdick, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 448.
- [133] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **1963**, *2*, 675.
- [134] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189.
- [135] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [136] B. Valeur, *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [137] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2000**, 91.
- [138] S. P. Nakamura, *Soc. Photo-Opt. Ins.* **1997**, *3002*, 26.
- [139] A. Zurawski, Dissertation, Universität München, **2010**.
- [140] L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827.
- [141] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93.
- [142] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Hoeppe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727.
- [143] M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **2003**, *42*, L20.
- [144] S.-C. Lo, P. L. Burn, *Chem Rev* **2007**, *107*, 1097.
- [145] A. C. Grimdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *109*, 897.
- [146] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 316.
- [147] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
- [148] H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sa, N. K. Ito, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3542.
- [149] N. Sabbatini, M. Guardigli, J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201.
- [150] T. Lazarides, D. Sykes, S. Faulkner, A. Barbieri, M. D. Ward, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 9389.
- [151] M. D. Ward, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1663.
- [152] T. Lazarides, H. Adams, D. Sykes, S. Faulkner, G. Calogero, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2008**, 691.
- [153] N. M. Shavaleev, L. P. Moorcraft, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2003**, 1134.
- [154] N. B. D. Lima, S. M. C. Goncalves, S. A. Junior, A. M. Simas, *Sci. Rep.* **2013**, 2395.
- [155] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *110*, 2729.
- [156] J. R. M. L. C. Thompson, N. C. Bettenberg, *J. Alloys Comp.* **1992**, *180*, 229.
- [157] L. V. Meyer, J. Vogt, F. A. Brede, H. Schäfer, M. Steinhart, K. Müller-Buschbaum, *CrystEngComm.* **2013**, *15*, 9382.
- [158] L. V. Meyer, J. Vogt, H. Schäfer, M. Steinhart, R. Böttcher, A. Pöppl, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2015**.
- [159] H. Masuda, K. Fukuda, *Science (Washington, D. C.)* **1995**, *268*, 1466.
- [160] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, L1340.
- [161] W. Lee, K. Nielsch, U. Goesele, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 475713.
- [162] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillenbrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele, *ACS Nano* **2008**, *2*, 302.
- [163] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Goesele, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 234.
- [164] M. Steinhart, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *220*, 123.

- [165] X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. H. Huang, X. L. Wang, W. K. Zhang, H. Huang, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*.
- [166] B. Wang, Z.-D. Yin, L.-H. Bi, L.-X. Wu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7163.
- [167] F. Amano, D. Li, B. Ohtani, *J. Electrochem. Soc.* , *158*, K42.
- [168] D. Fischer, L. V. Meyer, M. Jansen, K. Müller-Buschbaum, K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 706.
- [169] D. Fischer, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2323.
- [170] (a) C. Hadenfeldt, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1970, 379, 144; (b) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 2422; (c) K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 895.
- [171] W. A. Tarr, *Am. Mineral.* **1933**, *18*, 260.
- [172] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [173] W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 5751.
- [174] J.-S. Li, B. Neumuller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 45.
- [175] G. B. Deacon, N. M. Scott, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1945.
- [176] J.-S. Li, B. Neumueller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2785.
- [177] Y. Cui, B. Chen, G. Qian, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273-274*, 76.
- [178] K. Liu, H. You, Y. Zheng, G. Jia, Y. Song, Y. Huang, M. Yang, J. Jia, N. Guo, H. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3272.
- [179] K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforschung* **2006**, *61b*, 792.
- [180] S. R. D., *Acta Cryst. Sect. A.* **1976**, *32*, 751.
- [181] L. V. Meyer, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2011**.
- [182] Z.-Z. Yang, L.-N. He, Y.-N. Zhao, B. Yu, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 1598.
- [183] A. S. Inc., Cambridge, UK, **2010**.
- [184] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin Heidelberg New York, **1994**.
- [185] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* **1981**, *14*, 357.
- [186] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477.
- [187] A. Vogler, H. Kunkley, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4130.
- [188] P. R. Matthes, J. Eyley, J. H. Klein, A. Kuzmanoski, C. Lambert, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 826.
- [189] G. A. Crosby, W. R. E., R. M. Alire, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 743.
- [190] P. R. Matthes, J. Nitsch, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, A. Steffen, T. B. Marder, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17369.
- [191] S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, Lehmanns Media, Berlin, **2006**.
- [192] J. W. Verhoeven, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 223.
- [193] A. Rodriguez-Dieguez, A. Salinas-Castillo, A. Sironi, J. M. Seco, E. Colacio, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 1876.
- [194] A. Thirumurugan, S. Natarajan, *Dalton Trans.* **2004**, 2923.
- [195] A. Balamurugan, A. K. Gupta, R. Boomishankar, M. L. Reddy, M. Jayakannan, *Chem. Plus. Chem.* **2013**, *78*, 737.
- [196] A. Rodríguez-Rodríguez, I. Carreira-Barral, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Polyhedron* **2012**, *31*, 402.
- [197] H. S.-M., C.-S. Hsiao, A. Datta, C.-H. Hung, L.-C. Chang, T.-Y. Lee, J.-H. Huang, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8004.

- [198] R. K. Bansal, *Heterocyclic Chemistry* **2010**.
- [199] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing Cambridge.
- [200] K. T. Quisenberry, R. E. White, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1579.
- [201] O. Delgado-Friedrichs, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2480.
- [202] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Chem. Commun.* **2006**, 2060.
- [203] D. P. Drolet, D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *146*, 173.
- [204] D. Fischer, G. F. de La Fuente, M. Jansen, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 043901.